

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2001 年 4 月 12 日 (12.04.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/24924 A1(51) 国際特許分類: B01J 23/64, 23/68,
27/057, 27/199, C07C 51/21, 53/08, 61/00洲2番地 昭和電工株式会社 大分生産・技術統括部
内 Oita (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/06923

(74) 代理人: 石田 敬, 外 (ISHIDA, Takashi et al.); 〒
105-8423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37
森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).

(22) 国際出願日: 2000 年 10 月 4 日 (04.10.2000)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL,
IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV,
MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT,
RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願平11/284522 1999 年 10 月 5 日 (05.10.1999) JP
60/164,153 1999 年 11 月 8 日 (08.11.1999) US
特願2000/151130 2000 年 5 月 23 日 (23.05.2000) JP(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW,
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LU, MC, NL, PT, SE), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 昭和電工
株式会社 (SHOWA DENKO K. K.) [JP/JP]; 〒105-8518
東京都港区芝大門一丁目13番9号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

添付公開書類:

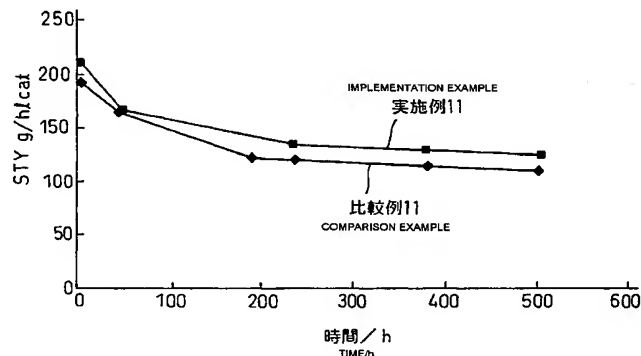
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 尾花良哲
(OBANA, Yoshiaki) [JP/JP]. 安部建一 (ABE, Kenichi)
[JP/JP]. 小口 亘 (OGUCHI, Wataru) [JP/JP]. 山田
賢二 (YAMADA, Kenji) [JP/JP]. 内田 博 (UCHIDA,
Hiroshi) [JP/JP]; 〒870-0189 大分県大分市大字中の

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING ALKYD RESIN

(54) 発明の名称: 酢酸製造用触媒、その製造方法及びそれを用いた酢酸の製造方法



(57) Abstract: A process for producing in a short time a transparent alkyd resin almost free from foreign substances and filtration residues, which comprises subjecting a polyester resin derived from terephthalic acid as a major starting material and reclaimed from a waste to depolymerization with a polyhydric alcohol ingredient comprising a tetrahydric or higher alcohol and then adding a polybasic acid ingredient (optionally with a fatty acid ingredient) to esterify a depolymerization product.

[続葉有]

WO 01/24924 A1



(57) 要約:

(a) パラジウム、(b) ヘテロポリ酸及びそれらの塩から選ばれた少なくとも1種の化合物を必須成分とする酢酸製造用触媒であって、(c) バナジウム及び／又はモリブデン元素を特定の割合で含有する酢酸製造用触媒。この触媒を用い、気相一段反応により、エチレンと酸素から酢酸を製造する。

明 細 書

酢酸製造用触媒、その製造方法及びそれを用いた酢酸の製造方法

関連出願の記述

この出願は、米国コード 3 5 の 1 1 1 条 (b) に従う、米国出願番号 6 0 / 1 6 4 , 1 5 3 号 (出願日 1 9 9 9 年 1 1 月 8 日) に基づく出願の利益を主張する、米国コード 3 5 の 1 1 1 条 (a) の出願である。

技術分野

本発明は、エチレンと酸素から一段接触反応により酢酸を製造する際に用いる触媒、その製造方法及びそれを用いた酢酸の製造方法に関する。

背景技術

従来、酢酸の製造法としては、アセトアルデヒドの酸化法、メタノールと一酸化炭素を反応させる方法、低級パラフィンを酸化する方法などが実用化されている。

エチレンから酢酸を一段で製造する方法は、工業的製造工程上と経済的に多くの有利な点を有しているために、多くの提案がなされている。例えば、パラジウム-コバルト、鉄などの金属イオン対の酸化還元触媒を用いた液相一段酸化法 (フランス特許第 1 4 4 8 3 6 1 号公報)、パラジウム-リン酸又は硫黄含有変性剤からなる触媒 (特開昭 4 7 - 1 3 2 2 1 号公報、特開昭 5 1 - 2 9 4 2 5 号公報)、ある種のヘテリポリ酸のパラジウム塩からなる触媒 (特開昭 5 4 - 5 7 4 8 8 号公報)、3 群系酸素化合物からなる触媒 (特開

昭 4 6 - 6 7 6 3 号公報) を用いた気相一段酸化法などが提案されている。

また最近、金属パラジウムとヘテロポリ酸及びそれらの塩から選ばれた少なくとも 1 種の化合物を含有する触媒を用い、エチレンと酸素から気相一段反応で酢酸を製造する方法 (特開平 7 - 8 9 8 9 6 号公報、特開平 9 - 6 7 2 9 8 号公報) が提案されている。この触媒を用いる方法によれば、比較的高収率で酢酸を得ることができる。

これらの触媒を用いて反応を行なうに当たって工業上特に重要なことは、触媒の活性が高く、かつその経時変化ができる限り小さく、しかも酢酸の選択率がよいことである。

従来提案されたパラジウムとヘテロポリ酸及びそれらの塩から選ばれた少なくとも 1 種の化合物を含有する触媒を用い、エチレンと酸素から気相一段反応で酢酸を製造する方法は、工業的規模で実施する上で十分ではあるが、さらなる触媒活性の向上が達成できるならば経済性において有利である。

発明の開示

本発明は、パラジウムとヘテロポリ酸及びそれらの塩から選ばれた少なくとも一種の化合物を含有する触媒により、エチレンと酸素から酢酸を製造する方法において、より高性能な触媒の提供、そのような触媒の製造方法の提供及びそのような触媒を用いた酢酸の製造方法の提供を目的とするものである。

本発明者らは、上記目的を達成するために、エチレンと酸素から酢酸を製造する際に用いるパラジウムとヘテロポリ酸及びそれらの塩から選ばれた少なくとも 1 種の化合物を含有する触媒の性能を高めるべく鋭意研究を行った。その結果、エチレンと酸素とを反応さ

せて酢酸を製造する方法において使用する（a）パラジウムと、（b）ヘテロポリ酸及びそれらの塩から選ばれた少なくとも1種の化合物を必須成分とする酢酸製造用触媒において、（c）バナジウム元素及び／又はモリブデン元素をある特定の割合で添加することにより、従来の触媒に比べ、高活性でかつ経時変化の少ない触媒が得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明（I）は、エチレンと酸素とを反応させる酢酸の製造方法において使用する触媒において、該触媒が、（a）パラジウム、（b）ヘテロポリ酸及びはそれらの塩よりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物、及び（c）バナジウム元素及び／又はモリブデン元素が、担体に担持されている触媒であって、その（b）群化合物と（c）群元素の質量比が（b）群化合物：（c）群元素＝1：0.0001～0.2の範囲である酢酸製造用触媒を提供する。

本発明（II）は、エチレンと酸素とを反応させる酢酸の製造方法において使用する触媒において、該触媒が、（a）パラジウム、（b）ヘテロポリ酸及びそれらの塩よりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物、（c）バナジウム元素及び／又はモリブデン元素、及び（d）周期律表の14族元素、15族元素及び16族元素よりなる群から選ばれた少なくとも1種の元素が、担体に担持されている触媒であって、その（b）群化合物と（c）群元素の質量比が（b）群化合物：（c）群元素＝1：0.0001～0.2の範囲である酢酸製造用触媒を提供する。

本発明（III）は、エチレンと酸素とを反応させる酢酸の製造方法において使用する触媒において、該触媒が、（a）パラジウム、（b）ヘテロポリ酸及びそれらの塩よりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物、（c）バナジウム元素及び／又はモリブデン元素

、（d）周期律表の14族元素、15族元素及び16族元素よりなる群から選ばれた少なくとも1種の元素、及び（e）周期律表の7族元素、8族元素、9族元素、10族元素、11族元素及び12族元素よりなる群から選ばれた少なくとも1種の元素が、担体に担持されている触媒であって、その（b）群化合物と（c）群元素の質量比が（b）群化合物：（c）群元素＝1：0.0001～0.2の範囲である酢酸製造用触媒を提供する。

本発明（IV）は、本発明（I）～（III）のいずれかに記載の触媒の製造方法を提供する。

本発明（V）は、本発明（I）～（III）のいずれかに記載の酢酸製造用触媒を用いてエチレンと酸素から酢酸を製造する方法を提供する。

図面の簡単な説明

図1は、実施例11（実施例5で得た触媒5を用いた反応）及び比較例11（比較例5で得た触媒10を用いた反応）における触媒活性の経時変化を示すグラフである。

図2は、実施例30（実施例19で得た触媒19を用いた反応）及び比較例21（比較例16で得た触媒25を用いた反応）における触媒活性の経時変化を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

本発明（I）～（III）の酢酸製造用触媒の説明

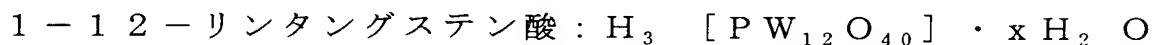
本発明（I）の触媒

本発明（I）の酢酸製造用触媒は、エチレンと酸素とを反応させる酢酸の製造方法において使用する触媒において、該触媒が、（a）パラジウム、（b）ヘテロポリ酸及びそれらの塩よりなる群から

選ばれた少なくとも 1 種の化合物（以下、「(b) 群化合物」という）、及び (c) バナジウム元素及び／又はモリブデン元素（以下、「(c) 群元素」という）が、担体に担持されている触媒であって、その (b) 群化合物と (c) 群元素の質量比が (b) 群化合物 : (c) 群元素 = 1 : 0.0001 ~ 0.2 の範囲である酢酸製造用触媒である。

本発明 (I) に用いられるパラジウムは、いずれの価数を持つものであってもよいが、好ましくは金属パラジウムである。ここで言う「金属パラジウム」とは、0 価の価数を持つものである。金属パラジウムは、通常、2 価及び／又は 4 価のパラジウムイオンを、還元剤であるヒドラジン、水素等を用いて、還元することにより得ることができる。この際、全てのパラジウムが金属状態でなくてもよい。

また、本発明 (I) で用いられる (b) 群化合物であるヘテロポリ酸は、2 種以上の無機酸素酸が縮合したものであれば、特に制限はない。例えば、そのヘテロ原子はリン、ケイ素、ホウ素、アルミニウム、ゲルマニウム、チタニウム、ジルコニウム、セリウム、コバルト及びクロムから選ばれ、またポリ原子としてはタングステン、ニオブ、タンタル等を挙げることができる。具体的には、例えば、ケイタングステン酸、リンタングステン酸、ホウタングステン酸を挙げることができる。さらに好ましくは、ヘテロ原子がタングステンからなるタングステン系ヘテロポリ酸、具体的にはケイタングステン酸、リンタングステン酸が挙げられる。さらには、ケギン型構造として知られる下記の化学式で表されるタングステン系ヘテロポリ酸が実用上好ましいが、触媒上のヘテロポリ酸が全てこの構造を取り得なくても構わない。



1-12-ケイタングステン酸： $\text{H}_4 [\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot x \text{H}_2\text{O}$
 (ただし、 x は 1 以上の整数である)

ケギン構造以外のヘテロポリ酸としては、ウエルスードーソン型、アンダーソン-エバンス-ペアロフ構造などが知られている。ヘテロポリ酸は、また、「ポリオキソアニオン」、「ポリオキソ金属塩」または「酸化金属クラスター」として知られている。ヘテロポリ酸は、通常高分子量、例えば、500～10000の範囲の分子量を有し、二量体錯体、三量体錯体等の複数体錯体も含む。

さらに、本発明 (I) で用いられる (b) 群化合物であるヘテロポリ酸の塩は、2種以上の無機酸素酸が縮合して生成した酸の水素原子の一部又は全部を置換した金属塩あるいはオニウム塩である。ヘテロポリ酸の水素原子を置換した金属は、周期律表における 1～16 族の元素よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種以上の元素であり、またヘテロポリ酸のオニウム塩としてはアンモニウムやアミン類とのアンモニウム塩などが例示される。これらのヘテロポリ酸の中でも、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、マグネシウム、バリウム、銅、金、ガリウム、クロム、マンガン、コバルト及びニッケルの金属塩が特に好ましい。

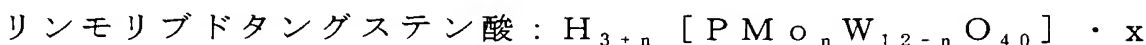
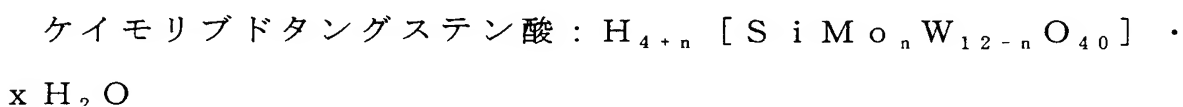
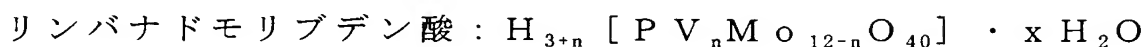
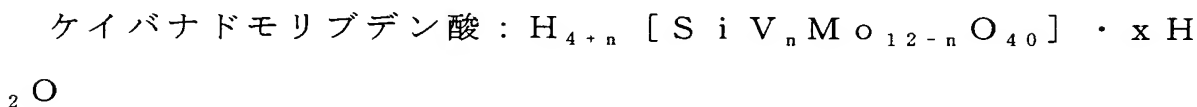
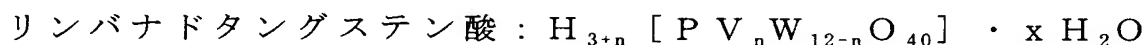
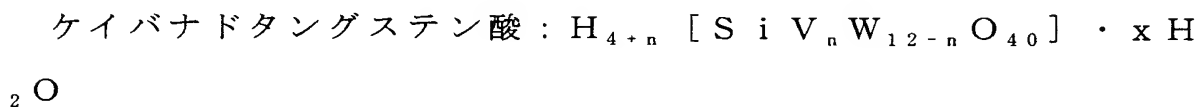
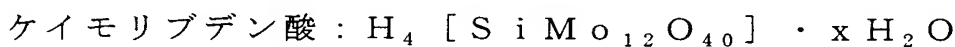
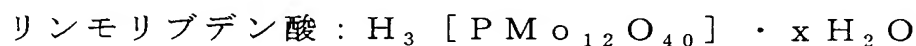
さらに、触媒性能上並びに実用上好ましいヘテロポリ酸の塩としては、例えば、リンタングステン酸のリチウム塩、リンタングステン酸のナトリウム塩、リンタングステン酸の銅塩、ケイタングステン酸のリチウム塩、ケイタングステン酸のナトリウム塩及びケイタングステン酸の銅塩を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

本発明 (I) に用いられる (c) 群元素であるバナジウム元素及び／又はモリブデン元素の触媒上の形態については、特に制限はなく、金属の状態であっても又は化合物の状態であってもよい。具体

的には、例えば、二酸化バナジウム、五酸化バナジウム、三酸化モリブデン等の酸化物、又はバナジウム元素及び／又はモリブデン元素を骨格内に有するヘテロポリ酸及びそれらの塩等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

本発明（I）で用いられる（c）群元素としてのバナジウム元素及び／又はモリブデン元素を骨格内に有するヘテロポリ酸については、ヘテロポリ酸の骨格中にバナジウム及び／又はモリブデンが少なくとも1種含まれていれば、特に制限はない。具体的には、例えば、リンモリブデン酸、ケイモリブデン酸、ホウモリブデン酸、リンバナドモリブデン酸、ケイバナドモリブデン酸、ホウバナドモリブデン酸、リンバナドタングステン酸、ケイバナドタングステン酸、ホウバナドタングステン酸等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

（c）群元素としてのバナジウム元素及び／又はモリブデン元素を骨格内に有するヘテロポリ酸としては、下記のヘテロポリ酸が特に好ましい。



H_2O

(ただし、 n は 1 ～ 11 の整数であり、 x は 1 以上の整数である)

さらに (c) 群元素としてのバナジウム及び／又はモリブデン含有ヘテロポリ酸の塩の具体例としては、2 種以上の無機酸素酸が縮合して生成した酸の水素原子の一部又は全部を置換した金属塩又はオニウム塩を挙げることができる。金属塩の元素としては周期律表における 1 ～ 16 族の元素よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種の元素が例示され、またオニウム塩としてはアンモニウムやアミン類とのアンモニウム塩などが例示される。これらのヘテロポリ酸塩の中でも、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、マグネシウム、バリウム、銅、金、ガリウム、クロム、マンガン、コバルト及びニッケルの塩が特に好ましい。

さらに、触媒性能上並びに実用上好ましい (c) 群元素としてのバナジウム及び／又はモリブデン含有ヘテロポリ酸の塩の具体例としては、リンバナドタングステン酸のリチウム塩、リンバナドタングステン酸のナトリウム塩、リンバナドタングステン酸の銅塩、ケイバナドタングステン酸のリチウム塩、ケイバナドタングステン酸のナトリウム塩及びケイバナドタングステン酸の銅塩、リンバナドモリブデン酸のナトリウム塩、ケイバナドモリブデン酸のナトリウム塩等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

本発明 (I) に用いられる担体には特に制限はなく、一般に担体として用いられている多孔質物質であればよい。好ましくは、シリカ、アルミナ、シリカーアルミナ、珪藻土、モンモリロナイト又はチタニア等が挙げられ、より好ましくはシリカである。また、担体の形状には特に制限はない。具体的には、粉末状、球状、ペレット

状等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

さらに、本発明（I）で用いられる担体の粒子径に特に制限はない。好ましくは、1～10 mmの範囲であるのが好ましく、より好ましくは3～8 mmである。管状反応器に触媒を充填して反応を行う場合、粒子径が1 mmより小さいとガスを流通させるときに大きな圧力損失が生じ、有効にガス循環ができなくなる恐れがある。また粒子径が10 mmより大きいと、触媒内部まで反応ガスが拡散できなくなり、有効に触媒反応が進まなくなる恐れがある。

担体の細孔構造は、その細孔直径が1～1000 nmにあることが好ましく、2～800 nmの間がより好ましい。

本発明（I）の触媒の構造は正確にはわからないが、（a）パラジウムは金属状態のパラジウムであるのが好ましく、また（b）群化合物は、複合酸化物と異なり、明らかな構造を持ち、かつ酸性を示すものである。そして（c）群元素は、（a）（b）の極近傍にあると考えられる。そのため、（a）パラジウム、（b）群化合物及び（c）群元素の相互作用により、従来法に比べ、活性が高く、経時変化の少ない触媒性能を示すものと思われる。

本発明（I）の触媒の（a）パラジウム、（b）群化合物及び（c）群元素が担体中に担持されている触媒中の（a）（b）（c）の組成は、（a）0.1～10質量%：（b）0.1～90質量%：（c）（b）に対する質量比で（b）群化合物：（c）群元素＝1：0.0001～0.2であるのが好ましく、特に（a）0.5～5.0質量%：（b）1.0～50質量%：（c）（b）に対する質量比で（b）群化合物：（c）群元素＝1：0.0001～0.2である場合により好ましい結果を与える。

また、特に本発明（I）の触媒において、（c）群元素を含む化合物が、バナジウム元素及び／又はモリブデン元素を含有するヘテ

ロポリ酸（以下（c）群ヘテロポリ酸という）及び／又はその塩である場合、本発明（I）の触媒の（a）パラジウム、（b）群化合物及び（c）群ヘテロポリ酸及び／又はその塩が担体に保持されている触媒中の（a）（b）（c）の組成は、（a）0.1～10質量%：（b）0.1～90質量%：（c）（b）に対する質量比で（b）群化合物：（c）群ヘテロポリ酸及びそれらの塩から選ばれた少なくとも1種の化合物＝1：0.005～0.2であるのが好ましく、特に（a）0.5～5.0質量%：（b）1.0～50質量%：（c）（b）に対する質量比で（b）群化合物：（c）群ヘテロポリ酸及びそれらの塩から選ばれた少なくとも1種の化合物＝1：0.005～0.2である場合により好ましい結果を与える。

なお、ヘテロポリ酸及び／又はその塩は、本発明の触媒中で、種々の水和物の構造を持ちうると考えられる。ここで用いているヘテロポリ酸及び／又はその塩の質量については、無水物の状態の分子式で換算した値を用いている。

既に、従来技術として例示した特開平7-89896号公報及び特開平9-67298号公報で示される酢酸製造用触媒において、その請求項及び発明の詳細な説明において、触媒の構成要素として（c）群元素であるバナジウム又はモリブデンを含有する触媒について記述があるが、（b）群化合物と（c）群元素とを特定の割合で含有する触媒については、その有効性も含めてなんら述べられてはいない。本発明者らは、この点について詳細に検討を行った。

その結果、驚くべきことに、本発明（I）の酢酸製造用触媒の構成要素のうち、（b）群化合物と（c）群元素の質量比が（b）群化合物：（c）群元素＝1：0.0001～0.2、好ましくは（b）群化合物：（c）群元素＝1：0.0002～0.15である場合に、酢酸の空時収率が高く、触媒の経時変化の少ないことを見

出したのである。

(b) 群化合物と (c) 群元素とを上記特定の範囲の質量比で混在させることにより、触媒活性が向上し、かつ経時変化の少なくなる原因については、現在まだ正確には理解されたわけではないが、以下のように推察される。

まず、バナジウムやモリブデンは、従来、酸化触媒として用いられることが知られているが、バナジウム元素及び／又はモリブデン元素単独で、エチレンから一段で酢酸を製造する方法には有効ではない。事実、実施例で示されるようにエチレンから一段で酢酸を製造する方法として高い活性を得ることはできないことを確認した。また、(a) パラジウム及び (c) バナジウム元素及び／又はモリブデン元素の組み合わせ、及び (b) 群化合物及び (c) バナジウム元素及び／又はモリブデン元素の組み合わせにおいても、エチレンから高い活性で酢酸を得ることはできなかった。さらに、(c) 群元素の (a) パラジウムと (b) 群化合物からなる触媒に対する添加割合によって、酢酸の活性及び選択性は変化し、触媒の性能が従来法よりも向上する範囲と低下する範囲があることがわかった。そして、鋭意検討の結果、(b) 群化合物に対する (c) 群元素の比が重要であることが判明した。

例えば、(b) 群化合物に対する (c) 群元素の質量比が (b) 群化合物 : (c) 群元素 = 1 : 0.0001 未満となるような量では、(b) 群化合物と (c) 群元素の間に十分な相互作用が生まれず、効果が現れないと考えられる。一方で、(b) 群化合物 : (c) 群元素 = 1 : 0.2 超となるような場合には、(c) 群元素の (b) 群化合物に対する相互作用が大きくなりすぎるために、従来法に比べ、反応活性及び選択率が低下し、酢酸の生産性を低下させてしまうと考えられる。

以上のような理由で、(b) 群化合物と (c) 群元素との間の質量比には最適値が存在するのであると考えられるのである。

また、前述した特開平 7-89896 号公報及び特開平 9-67298 号公報で示される酢酸製造用触媒において、その特許請求の範囲及び発明の詳細な説明の項において、触媒の構成要素として、バナジウム及び／又はモリブデンを含むヘテロポリ酸、すわなち、(c) 群ヘテロポリ酸が示されているが、(b) 群化合物と (c) 群ヘテロポリ酸及びそれらの塩から選ばれた少なくとも 1 種を特定の割合で含有する触媒の有効性については何らの開示も存在しない。本発明者らは、この点について、詳細に検討を行った。

その結果、驚くべきことに、本発明 (I) の酢酸製造用触媒の構成要素のうち、(b) 群化合物と (c) 群ヘテロポリ酸及びそれらの塩から選ばれた少なくとも 1 種の化合物の質量比が、(b) 群化合物 : (c) 群ヘテロポリ酸及びそれらの塩から選ばれた少なくとも 1 種の化合物 = 1 : 0.005 ~ 0.2、より好ましくは (b) 群化合物 : (c) 群ヘテロポリ酸及びそれらの塩から選ばれた少なくとも 1 種の化合物 = 1 : 0.007 ~ 0.15 である場合に酢酸の空時収率が高く、触媒の経時変化が少ないことを見出した。なお、ヘテロポリ酸及び／又はその塩は、触媒中で、種々の水和物の構造を持ちうると考えられる。ここで用いているヘテロポリ酸及び／又はその塩の質量については、無水物の状態の分子式で換算した値を用いている。

(b) 群化合物と (c) 群ヘテロポリ酸及びそれらの塩から選ばれた少なくとも 1 種の化合物をある特定の範囲の質量比で混在させることで、触媒活性が向上し、かつ、経時変化が少ないことの原因については、現在まだ正確に理解されているわけではないが、以下のように推察される。

まず、(c) 群ヘテロポリ酸及びそれらの塩から選ばれた少なくとも1種の化合物を単独で用いた場合、特開平7-89896号公報及び特開平9-67298号公報に例示されているように、(b) 群化合物よりも低い活性及び選択性を示す。事実、後述の実施例及び比較例においても、その効果が確認されている。従って、エチレンと酸素から酢酸を製造する際には、(b) 群化合物と(c) 群ヘテロポリ酸及びそれらの塩から選ばれた少なくとも1種の化合物との間の相互作用が重要な要素になっているといえる。

その結果、例えば、(b) 群化合物に対する(c) 群ヘテロポリ酸及びそれらの塩から選ばれた少なくとも1種の化合物の質量比が、(b) 群化合物 : (c) 群ヘテロポリ酸及びそれらの塩から選ばれた少なくとも1種の化合物 = 1 : 0.005未満となるような少量では、(b) 群化合物と(c) 群ヘテロポリ酸及びそれらの塩から選ばれた少なくとも1種の化合物の間に十分な相互作用が生まれず、効果が現れないと考えられる。

一方で、(b) 群化合物 : (c) 群ヘテロポリ酸及びそれらの塩から選ばれた少なくとも1種の化合物 = 1 : 0.2以上となるような場合には、単独で用いた場合には触媒性能が低いヘテロポリ酸である(c) 群ヘテロポリ酸及びそれらの塩から選ばれた少なくとも1種の化合物の量が多くなるために、(b) 群化合物のみを用いた触媒よりも反応活性及び選択性が低下し、かつ、経時変化が大きくなってしまうと考えられる。

以上のような理由で、(b) 群化合物と(c) 群ヘテロポリ酸及びそれらの塩から選ばれた少なくとも1種の化合物との間の質量比に最適値が存在するのであると考えられる。

本発明(II)の触媒

本発明(II)の触媒は、エチレンと酸素とを反応させる酢酸の製

造方法において使用する触媒において、該触媒が、（a）パラジウム、（b）ヘテロポリ酸及びそれらの塩よりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物、（c）バナジウム元素及び／又はモリブデン元素、及び（d）周期律表の14族元素、15族元素及び16族元素よりなる群から選ばれた少なくとも1種の元素（以下、「（d）群元素」という）が、担体に担持されている触媒であって、その（b）群化合物と（c）群元素の質量比が（b）群化合物：（c）群元素＝1：0.0001～0.2の範囲である酢酸製造用触媒である。

本発明（II）の触媒は、本発明（I）の触媒に、（d）群元素を含有させた4群系触媒である。本発明（II）の触媒に用いられる（a）パラジウム、（b）群化合物及び（c）群元素に関しては、本発明（I）の触媒の場合と同様である。さらに、担体についても本発明（I）の触媒の場合と同様である。

本発明（II）で用いられる（d）群元素の具体例としては、スズ、鉛、アンチモン、ビスマス、セレン、テルル等を挙げることができる。好ましくは、テルル及びセレンである。

本発明（II）の触媒の（a）パラジウム、（b）群化合物、（c）群元素、及び（d）群元素が担体中に担持されている触媒中の（a）（b）（c）（d）の組成は、（a）0.1～10質量%：（b）0.1～90質量%：（c）（b）に対する質量比で（b）群化合物：（c）群元素＝1：0.0001～0.2：（d）0.01～5.0質量%であるのが好ましく、特に（a）0.5～5.0質量%：（b）1.0～50質量%：（c）（b）に対する質量比で（b）群化合物：（c）群元素＝1：0.0005～0.15：（d）0.05～2.0質量%である場合により好ましい結果を与える。

また、本発明（I）の触媒の場合と同様に、（b）群化合物と（c）群元素の質量比が重要であり、その質量比は（b）群化合物：（c）群元素＝1：0.0001～0.2であるのがよく、好ましくは（b）群化合物：（c）群元素＝1：0.0002～0.15である。

また、特に本発明（II）の触媒において、（c）群元素を含む化合物が、バナジウム元素及び／又はモリブデン元素を含有するヘテロポリ酸及び／又はその塩である場合、本発明（II）の触媒の（a）パラジウム、（b）群化合物、（c）群ヘテロポリ酸及びそれらの塩から選ばれた少なくとも1種の化合物、及び（d）群元素を含有する触媒の（a）（b）（c）（d）の組成は、（a）0.1～10質量%：（b）0.1～90質量%：（c）（b）に対する質量比で（b）群化合物：（c）群ヘテロポリ酸及びそれらの塩から選ばれた少なくとも1種の化合物＝1：0.005～0.2：（d）0.01～5.0質量%であるのが好ましく、特に（a）0.5～5.0質量%：（b）1.0～50質量%：（c）（b）に対する質量比で（b）群化合物：（c）群ヘテロポリ酸及びそれらの塩から選ばれた少なくとも1種の化合物＝1：0.005～0.2：（d）0.05～2.0質量%である場合により好ましい結果を与える。

また、本発明（I）の触媒と同様に、（b）群化合物と（c）群ヘテロポリ酸及びそれらの塩から選ばれた少なくとも1種の化合物の質量比が重要であり、その質量比は、好ましくは（b）群化合物：（c）群ヘテロポリ酸及びそれらの塩から選ばれた少なくとも1種の化合物＝1：0.005～0.2であり、より好ましくは（b）群化合物：（c）群ヘテロポリ酸及びそれらの塩から選ばれた少なくとも1種の化合物＝1：0.007～0.15である。なお、

ヘテロポリ酸及び／又はその塩は、本発明の触媒中で、種々の水和物の構造を持ちうると考えられる。ここで用いているヘテロポリ酸及び／又はその塩の質量については、無水物の状態の分子式で換算した値を用いている。

本発明(III)の触媒

本発明(III)の触媒は、エチレンと酸素とを反応させる酢酸の製造方法において使用する触媒において、該触媒が、(a)パラジウム、(b)ヘテロポリ酸及びそれらの塩よりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物、(c)バナジウム元素及び／又はモリブデン元素、(d)周期律表の14族元素、15族元素及び16族元素よりなる群から選ばれた少なくとも1種の元素、及び(e)周期律表の7族元素、8族元素、9族元素、10族元素、11族元素及び12族元素よりなる群から選ばれた少なくとも1種の元素(以下、「(e)群元素」という)が、担体に担持されている触媒であって、その(b)群化合物と(c)群元素の質量比が(b)群化合物:(c)群元素=1:0.0001~0.2の範囲である酢酸製造用触媒である。

本発明(III)の触媒は、本発明(II)の触媒に、(e)群元素を含有させた5群系触媒である。本発明(III)の触媒に用いられる(a)パラジウム、(b)群化合物、(c)群元素及び(d)群元素に関しては、本発明(II)の触媒の場合と同様である。さらに、担体についても本発明(II)の触媒の場合と同様である。

本発明(III)で用いられる(e)群元素の具体例としては、クロム、マンガン、レニウム、ルテニウム、イリジウム、ロジウム、ニッケル、金及び亜鉛が挙げられる。特に好ましくは、銅、金及び亜鉛である。

本発明(III)の触媒の(a)パラジウム、(b)群化合物、(c)

群元素、(d) 群元素及び(e) 群元素が、担体中に担持されている触媒中の(a) (b) (c) (d) (e) の組成は、(a) 0.1～10質量%：(b) 0.1～90質量%：(c) (b) に対する質量比で(b) 群化合物：(c) 群元素＝1：0.0001～0.2：(d) 0.01～5.0質量%：(e) 0.01～5.0質量%であるのが好ましく、特に(a) 0.5～5.0質量%：(b) 1.0～50質量%：(c) (b) に対する質量比で(b) 群化合物：(c) 群元素＝1：0.0005～0.15：(d) 0.05～2.0質量%：(e) 0.05～2.0質量%である場合により好ましい結果を与える。

また、本発明(I)の触媒の場合と同様に(b) 群化合物と(c) 群元素の質量比が重要であり、その質量比は(b) 群化合物：(c) 群元素＝1：0.0001～0.2であるのがよく、好ましくは(b) 群化合物：(c) 群元素＝1：0.0002～0.15である。

また、特に本発明(III)の触媒において、(c) 群元素を含む化合物が、バナジウム元素及び／又はモリブデン元素を含有するヘテロポリ酸及び／又はその塩である場合、本発明(III)の触媒の(a) パラジウム、(b) 群化合物、(c) 群ヘテロポリ酸及びそれらの塩から選ばれた少なくとも1種の化合物、(d) 群元素、及び(e) 群元素を含有する触媒の(a) (b) (c) (d) (e) の組成は、(a) 0.1～10質量%：(b) 0.1～90質量%：(c) (b) に対する質量比で(b) 群化合物：(c) 群ヘテロポリ酸及びそれらの塩から選ばれた少なくとも1種の化合物＝1：0.005～0.2：(d) 0.01～5.0質量%：(e) 0.01～5.0質量%であるのが好ましく、特に(a) 0.5～5質量%：(b) 1.0～50質量%：(c) (b) に対する質量

比で（b）群化合物：（c）群ヘテロポリ酸及びそれらの塩から選ばれた少なくとも1種の化合物＝1：0.005～0.2：（d）0.05～2.0質量%：（e）0.05～2.0質量%である場合により好ましい結果を与える。

また、本発明（I）の触媒と同様に、（b）群化合物と（c）群ヘテロポリ酸及びそれらの塩から選ばれた少なくとも1種の化合物の質量比が重要であり、その質量比は、好ましくは（b）群化合物：（c）群ヘテロポリ酸及びそれらの塩から選ばれた少なくとも1種の化合物＝1：0.005～0.2であり、より好ましくは（b）群化合物：（c）群ヘテロポリ酸及びそれらの塩から選ばれた少なくとも1種の化合物＝1：0.007～0.15である。なお、ヘテロポリ酸及び／又はその塩は、本発明の触媒中で、種々の水和物の構造を持ちうると考えられる。ここで用いているヘテロポリ酸及び／又はその塩の質量については、無水物の状態の分子式で換算した値を用いている。

元素分析の方法

本発明（I）～（III）の触媒中に含まれる元素の量は、以下の方法で測定できる。一定量の触媒を、乳鉢等で粉碎して均一な粉末とした後、その触媒粉末をフッ酸、王水等の酸に加えて加熱攪拌し、溶解させて均一な溶液とする。次に、その溶液をイオンを含まない純水によって適当な濃度まで希釈し、分析用の溶液とする。その溶液をプラズマ発光分析装置（例えば、セイコー電子工業株式会社製SPS-1700）によって、定量分析する。装置の精度は、市販されている各元素の標準試薬によって容易に補正することができ、再現性のある定量が可能である。

本発明（IV）の酢酸製造用触媒の製造方法の説明

本発明（IV）は、本発明（I）～（III）の酢酸製造用触媒の製造

方法である。

本発明（IV）の製造方法（1）

本発明（IV）の製造方法（1）は、以下の第1工程及び第2工程を含む本発明（I）の触媒の製造方法である。

第1工程

担体に、（a）パラジウムを担持して、（a）パラジウム担持触媒を得る工程。

第2工程

第1工程で得た（a）パラジウム担持触媒に、（b）群化合物及び（c）群元素を担持して、酢酸製造用触媒を得る工程。

この第1工程は、（a）パラジウムを担体に担持して、（a）パラジウム担持触媒を得る工程である。

本発明（IV）の製造方法（1）において、（a）パラジウムの原料化合物は、特に限定されるものではない。具体的には、金属パラジウム、塩化パラジウム等のハロゲン化物、酢酸パラジウム等の有機酸塩、硝酸パラジウム等の硝酸塩、酸化パラジウム、テトラクロロパラジウム酸ナトリウム、テトラクロロパラジウム酸カリウム等が挙げられ、さらにアセチルアセトナート、ニトリル、アンモニウム等の有機化合物を配位子に持つ錯体も挙げられる。特に好ましくは、テトラクロロパラジウム酸ナトリウム、テトラクロロパラジウム酸カリウム、硝酸パラジウム等が挙げられる。

（a）パラジウムの担体への担持方法には、特に制限はない。いかなる方法で担持を行ってもよく、例えば、水又はアセトンなどの適当な溶媒、塩酸、硝酸、酢酸などの無機酸又は有機酸、或いはそれらの溶液に該原料化合物を溶解し、これに担体を含浸した後、乾燥するなどの方法で担体に担持することができる。

第1工程において（a）パラジウムを担体に担持した後に、（a）

）パラジウムを金属状態へ転化することが好ましい。その際、金属状態への転化方法に特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。具体的には、例えば、パラジウム化合物を担持した触媒を、そのまま、或いは水酸化ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム及び／又は水酸化バリウム等の水溶液で処理し、パラジウム化合物を酸化物又は水酸化物に変換した後に、ヒドラジン、水素などの適切な還元剤により金属パラジウムに還元する方法などが挙げられる。

（a）パラジウムの金属状態への転化操作は、（a）パラジウムを担持した触媒を単離した後に行っても、又は担持操作に引き続いて行ってもよい。条件が許せば、単離することなく、担持操作に引き続いて行うことが好ましい。

以上のようにして、（a）パラジウム担持触媒を得ることができる。

本発明（IV）の製造方法（1）の第2工程は、第1工程で得られたパラジウム担持触媒に、（b）群化合物及び（c）群元素を担持することにより、本発明（I）の触媒を得る方法である。

この第2工程において用いられる（b）群化合物は、本発明（I）の触媒の場合と同様である。

第2工程において用いられる（c）群元素の原料化合物としては、特に制限されるものではなく、該元素そのもの、あるいは該元素を含有する酸化物、塩化物、硫化物等が挙げられる。具体的には、例えば、三塩化バナジン、塩化バナジル、オキシ塩化バナジル等の塩化物、二酸化バナジン、三酸化バナジン、五酸化バナジン、バナジン酸、モリブデン酸、メタバナジン酸、メタバナジン酸アンモニウム、メタバナジン酸ナトリウム、モリブデン酸アンモニウム、モリブデン酸カリウム等の酸化物及びそれらの塩、スルファートバナジン酸、硫酸バナジルなどが挙げられ、さらにアセチルアセトナート

等の有機化合物を配位子に持つ錯体、及びバナジウム及び／又はモリブデンを骨格内に含有するヘテロポリ酸及びそれらの塩も挙げられる。

ヘテロポリ酸及びそれらの塩としては、具体的には、例えば、リンモリブデン酸、リンバナドモリブデン酸、リンバナドタングステン酸、ケイモリブデン酸、ケイバナドモリブデン酸、ケイバナドタングステン酸などが挙げられる。

これらの（c）群元素の原料化合物としては、好ましくは、メタバナジン酸アンモニウム、モリブデン酸アンモニウム、及びバナジウム及び／又はモリブデンを骨格内に含有するヘテロポリ酸が挙げられる。

（b）群化合物の担持方法については特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。具体的には、含浸法、スプレー法、蒸発乾固法、混練法、付着法等の手段が挙げられるが、これらに限定されるものではない。含浸の際に用いる溶媒としては、無機酸を溶解させるものであればいずれでもよく、水、有機溶媒及びそれらの混合物を用いることができる。好ましくは、水、アルコール等が用いられる。

（c）群元素の担持方法については特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。具体的には、含浸法、スプレー法、蒸発乾固法、混練法、付着法等の手段が挙げられるが、これらに限定されるものではない。含浸の際に用いる溶媒としては、無機酸を溶解させるものであればいずれでもよく、水、有機溶媒及びそれらの混合物を用いることができる。好ましくは、水、アルコール等が用いられる。

（b）群化合物及び（c）群元素の担体への担持は、いかなる順序で行ってもよい。すなわち、各々の担持を同時に行ってもよいし

、相前後して行ってもよいけれども、一般には同時に行うのが好ましい。

以上のようにして、本発明（I）の触媒を得ることができる。

本発明（IV）の製造方法（2）

本発明（IV）の製造方法（2）は、本発明（II）の触媒の製造方法である。

本発明（II）の触媒は、本発明（IV）の製造方法（1）の第1工程または第2工程のいずれかまたはその両方において、（d）群元素を添加することにより製造できる。

すなわち、この第1工程は、担体に（a）パラジウム、又はパラジウム及び（d）群元素を担持して、（a）パラジウム担持触媒を得る工程である。

第1工程で用いられる（a）パラジウムの原料化合物、金属状態へ転化する場合の転化方法、及び担体への担持方法は、本発明（IV）における本発明（I）の触媒の製造方法（1）の第1工程の場合と同様である。

第1工程において、（d）群元素を添加する場合、（d）群元素の触媒調製に用いられる原料化合物としては、特に制限されるものではなく、該元素そのもの、あるいは該元素を含有するハロゲン化物、硝酸塩、酢酸塩、リン酸塩、硫酸塩、酸化物等が挙げられ、さらにアセチルアセトナート、ニトリル等の有機物を配位子に持つ錯体等も挙げられる。

具体的には、例えば、塩化セレン、塩化テルル、塩化ビスマス、塩化鉛等の塩化物塩、硝酸アンチモン、硝酸スズ、硝酸ビスマス、硝酸鉛等の硝酸塩、酢酸スズ、酢酸ビスマス、酢酸鉛等の酢酸塩、酸化セレン、セレン酸（ $\text{H}_4 \text{SeO}_4$ ）及び／又はその塩類、亜セレン酸（ $\text{H}_2 \text{SeO}_3$ ）及び／又はその塩類、酸化テルル、テルル

酸 ($\text{H}_6 \text{TeO}_6$) 及び／又はその塩類、亜テルル酸 ($\text{H}_2 \text{TeO}_3$) 及び／又はその塩類、金属テルル、又はアンチモン酸カリウム等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。好ましくは、亜テルル酸ナトリウム、亜テルル酸カリウム、テルル酸、亜セレン酸カリウム等が挙げられる。

(d) 群元素の担体への担持方法には、特に制限はなく、いかなる方法で行ってもよい。例えば、(d) 群元素の原料化合物を、水又はアセトンなどの適当な溶媒や塩酸、硝酸、酢酸などの無機酸または有機酸に溶解し、これを担体に含浸した後、乾燥するなどの方法で担体に担持することができる。

また、担持方法の形式としては、含浸法、蒸発乾固法、混練法、スプレー法等の手段が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

(a) パラジウムの担体への担持と、(d) 群元素の担体への担持は、いかなる順序で行ってもよい。すなわち、各々の担持を同時に行ってもよいし、相前後して行ってもよいけれども、一般には(d) 群元素の担体への担持を(a) パラジウムの原料化合物の担持と同時にを行うのが好ましい。

その後、所望ならば、(a) パラジウム担持触媒を常法により濾取した後に、ハロゲン化物やナトリウム等のアルカリ塩等の触媒反応における反応阻害物質を取り除くために、水洗、乾燥することができる。

以上のようにして、(a) パラジウム担持触媒を得ることができる。

本発明(IV)の製造方法(2)の第2工程は、第1工程で得られた(a) パラジウム担持触媒に、(b) 群化合物及び(c) 群元素、又はそれらと(d) 群元素とを担持することにより、本発明(II

）の触媒を得る方法である。

第2工程において、（b）群化合物の原料化合物及び担体への担持方法は、本発明（IV）の製造方法（1）の第2工程の場合と同様である。また、（c）群元素の原料化合物及び担体への担持方法は本発明（IV）の製造方法（1）の第2工程の場合と同様である。さらに、（d）群元素の原料化合物及び担体への担持方法は、本発明（IV）の製造方法（2）の第1工程の場合と同様である。

第2工程において、（b）群化合物、（c）群元素、及び（d）群元素の担体への担持は、いかなる順序で行ってもよい。すなわち、各々の担持を同時に行ってもよいし、相前後して行ってもよいけれども、一般には同時に行うのが好ましい。

以上のようにして、本発明（II）の触媒を得ることができる。

本発明（IV）の製造方法（3）

本発明（IV）の製造方法（3）は、本発明（III）の触媒の製造方法である。

本発明（III）の触媒は、本発明（IV）の製造方法（1）の第1工程又は第2工程のいずれかまたはその両方において、（d）群元素及び／又は（e）群元素を添加することにより製造できる。

この第1工程は、担体に（a）パラジウム、又はパラジウム及び（d）群元素及び／又は（e）群元素を担持して、（a）パラジウム担持触媒を得る工程である。

第1工程で用いられる（a）パラジウムの原料化合物、金属状態に転化する場合の転化方法、担体への担持方法は、本発明（IV）における本発明（I）の触媒の製造方法（1）の第1工程の場合と同様である。

また、第1工程において、（d）群元素を添加する場合、（d）群元素の原料化合物及び担体への担持方法は、本発明（IV）におけ

る本発明（II）の触媒の製造方法（2）の第1工程の場合と同様である。

第1工程において、（e）群元素を添加する場合、（e）群元素の原料化合物としては、特に制限されるものではなく、該元素そのもの、あるいは該元素を含有するハロゲン化物、硝酸塩、酢酸塩、リン酸塩、硫酸塩、酸化物等が挙げられ、さらにアセチルアセトナート、ニトリル等の有機物を配位子に持つ錯体等も挙げられる。

具体的には、塩化クロム、塩化マンガン、塩化レニウム、塩化ルテニウム、塩化ロジウム、塩化イリジウム、塩化ニッケル、塩化金酸及びそれらの塩類、塩化亜鉛等の塩化物、硝酸クロム、硝酸マンガン、硝酸ニッケル、硝酸イリジウム、硝酸亜鉛等の硝酸塩、酢酸クロム、酢酸マンガン、酢酸レニウム、酢酸ルテニウム、酢酸イリジウム、酢酸ニッケル、酢酸亜鉛等の酢酸塩等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。好ましくは、塩化金酸、塩化亜鉛、塩化銅、硝酸亜鉛等が挙げられる。

（e）群元素の担体への担持方法には、特に制限はなく、いかなる方法で行ってもよい。例えば、（e）群元素の原料化合物を、水又はアセトンなどの適当な溶媒や塩酸、硝酸、酢酸などの無機酸または有機酸に溶解し、これを担体に含浸した後、乾燥するなどの方法で担体に担持することができる。また、担持方法の形式としては、含浸法、蒸発乾固法、混練法、スプレー法等の手段が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

（a）パラジウムと（d）群元素及び／又は（e）群元素の担体への担持は、いかなる順序で行ってもよい。すなわち、各々の担持を同時に行ってもよいし、相前後して行ってもよい。一般的には、（d）群元素及び（e）群元素の担体への担持を、（a）パラジウムの原料と同時に行うことが好ましい。

その後、所望ならば、(a)パラジウム担持触媒を常法により濾取した後に、ハロゲン化物やナトリウム等のアルカリ塩等の触媒反応における反応阻害物質を取り除くために、水洗、乾燥することができる。

以上のようにして、(a)パラジウム担持触媒を得ることができる。

本発明(IV)の製造方法(3)の第2工程は、第1工程で得られた(a)パラジウム担持触媒に、(b)群化合物及び(c)群元素、又はそれらと(d)群元素及び／又は(e)群元素とを担持することにより、本発明(III)の触媒を得る方法である。

第2工程において、(b)群化合物の原料化合物及び担体への担持方法については、本発明(IV)の製造方法(1)の第2工程の場合と同様である。また、(c)群元素の原料化合物及び担体への担持方法は、本発明(IV)の製造方法(1)の第2工程の場合と同様である。さらに、(d)群元素の原料化合物及び担体への担持方法は、本発明(IV)の製造方法(2)の第1工程の場合と同様である。さらに、(e)群元素の原料化合物及び担体への担持方法は、本発明(IV)の製造方法(3)の第1工程の場合と同様である。

第2工程において、(a)パラジウム担持触媒への、(b)群化合物、(c)群元素と、(d)群元素及び／又は(e)群元素との担体への担持は、いかなる順序で行ってもよい。すなわち、各々の担持を同時に行ってもよいし、相前後して行ってもよいけれども、一般には同時に行うのが好ましい。

以上のようにして、本発明(III)の触媒を得ることができる。

本発明(V)の酢酸の製造方法の説明

本発明(V)の酢酸の製造方法において、エチレンと酸素を反応させて、酢酸を製造する際の反応温度には、特に制限はない。好ま

しくは100～300℃であり、さらに好ましくは120～250℃である。また、反応圧力は、設備の点から0.0～3.0MPa（ゲージ圧）であるのが実用上有利であるが、特に制限はない。より好ましくは0.1～1.5MPa（ゲージ圧）の範囲である。

本発明の酢酸の製造方法において、反応系に供給するガスは、エチレンと酸素を含み、さらに必要に応じて窒素、二酸化炭素、希ガスなどを希釈剤として使用することができる。

かかる供給ガスの全量に対して、エチレンは5～80容量%、特に8～50容量%の割合となる量で、酸素は1～15容量%、特に3～12容量%の割合となる量で、反応系に供給されるのが好ましい。

また、この反応系においては、水を反応系内に存在させると、酢酸生成活性と選択率の向上、及び触媒の活性維持に著しい効果が得られる。水蒸気は、反応ガス中に1～50容量%の範囲で含まれるのが好適であるが、より好ましくは5～40容量%である。

本発明（V）の酢酸の製造方法において、原料エチレンとして高純度のものを用いることが好ましいが、メタン、エタン、プロパン等の低級飽和炭化水素が混入しても差し支えない。また、酸素は窒素、炭酸ガス等の不活性ガスで希釈されたもの、例えば、空気の形で供給できるが、反応ガスを循環させる場合には、一般には高濃度、好適には99%以上の酸素を用いる方が有利である。

反応混合ガスは、標準状態において、空間速度（SV）10～15000h⁻¹、特に300～8000h⁻¹で触媒に通すのが好ましい。

反応形式としては、特に制限はなく、公知の方法、例えば、固定床、流動床などの形式を採り得る。好ましくは、耐蝕性を有する反応管に前述の触媒を充填した固定床を採用することが、実用上有利

である。

以下、実施例により本発明をさらに説明するが、これらの実施例は本発明を説明するためのものであって、本発明はこれらの実施例により何らの限定もされるものではない。

担体の前処理

本発明で用いた全ての担体は、前処理として、 110°C の空気下で、4時間乾燥を行った。

水の使用

本実施例で用いた水は、全て脱イオン水である。

実施例 1

シリカ担体〔ズードヘミー製：KA-1、 $5\text{ mm } \phi$ 〕（69 g）を、テトラクロロパラジウム酸ナトリウム〔田中貴金属製： Na_2PdCl_4 〕（3.80 g）の水溶液（45 ml）へ浸漬し、全量を吸収させた。次に、これをメタケイ酸ナトリウム9水和物〔和光純薬製： $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 〕（8.0 g）の水溶液（100 ml）に加え、室温で20時間静置した。次いで、これにヒドラジン1水和物〔和光純薬製： $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 〕（6.5 g）を添加し、緩やかに攪拌した後、室温で4時間静置し、金属パラジウムに還元した。その後触媒を濾取し、デカンテーションを行った後、ストップコック付きのガラスカラムに移し、40時間水を流通させ、洗浄した。次いで、空気気流下に 110°C で4時間乾燥し、金属パラジウム担持触媒を得た。

さらに、上記金属パラジウム担持触媒に、ケイタングステン酸26水和物〔日本無機化学工業製： $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ 〕（23.55 g）及びメタバナジン酸アンモニウム〔和光純薬製： NH_4VO_3 〕（0.053 g）の水溶液（45 ml）を含浸させた。添加は1回で行い、混合物を溶液が十分に吸収されるまで（約

3 分間) 静かに攪拌回転させた。含浸の後、湿含浸担体を室温で 1 時間静置した。次いで、オーブン中にて空気下に 110°C で 4 時間乾燥し、次いでデシケーター中で一晩放置した。これにより酢酸製造用触媒 1 を得た。

実施例 2

実施例 1 においてメタバナジン酸アンモニウムの代わりに、モリブデン酸アンモニウム 4 水和物 [和光純薬: $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] (0.885 g) を用いた以外は、実施例 1 と同様に操作して、酢酸製造用触媒 2 を得た。

実施例 3

シリカ担体 [ズードヘミー製: KA-1、 $5\text{ mm}\phi$] (69 g) を、テトラクロロパラジウム酸ナトリウム [Na_2PdCl_4] (3.80 g) の水溶液 (45 ml) へ浸漬し、全量を吸収させた。次に、これをメタケイ酸ナトリウム 9 水和物 [$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] (8.0 g) の水溶液 (100 ml) に加え、室温で 20 時間静置した。次いで、これにヒドラジン 1 水和物 [$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$] (6.5 g) を添加し、緩やかに攪拌した後、室温で 4 時間静置し、金属パラジウムに還元した。その後触媒を濾取し、デカンテーションを行った後、ストップコック付きのガラスカラムに移し、40 時間水を流通させ、洗浄した。次いで、空気気流下に 110°C で 4 時間乾燥し、金属パラジウム担持触媒を得た。

さらに、上記金属パラジウム担持触媒に、ケイタングステン酸 26 水和物 [日本無機化学工業製: $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$] (23.55 g)、テルル酸 [関東化学製: H_6TeO_6] (0.27 g) 及びメタバナジン酸アンモニウム [NH_4VO_3] (0.053 g) の水溶液 (45 ml) を含浸させた。添加は 1 回で行い、混合物を溶液が十分に吸収されるまで (約 3 分間) 静かに攪拌回

転させた。含浸の後、湿含浸担体を室温で1時間静置した。次いで、オーブン中にて空気下に110℃で4時間乾燥し、次いでデシケーター中で一晩放置した。これにより酢酸製造用触媒3を得た。

実施例 4

シリカ担体〔ズードヘミー製：KA-1、5mmφ〕（69g）を、テトラクロロパラジウム酸ナトリウム〔 Na_2PdCl_4 〕（3.80g）及び塩化金酸4水和物〔田中貴金属製： $\text{H}_4\text{AuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 〕（0.78g）の水溶液（45ml）へ浸漬し、全量を吸収させた。次に、これをメタケイ酸ナトリウム9水和物〔 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 〕（10.5g）の水溶液（100ml）に加え、室温で20時間静置した。次いで、これにヒドラジン1水和物〔 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 〕（6.5g）を添加し、緩やかに攪拌した後、室温で4時間静置し、金属パラジウムに還元した。その後触媒を濾取し、デカンテーションを行った後、ストップコック付きのガラスカラムに移し、40時間水を流通させ、洗浄した。次いで、空気気流下に110℃で4時間乾燥して金を含む金属パラジウム担持触媒を得た。

次に、上記金を含む金属パラジウム担持触媒に、亜テルル酸ナトリウム〔和光純薬製： Na_2TeO_3 〕（0.27g）の水溶液（45ml）を浸漬し、全量を吸収させた。その後、空気下に110℃で4時間乾燥して、金、テルルを含む金属パラジウム担持触媒を得た。

さらに、上記の金、テルルを含む金属パラジウム担持触媒に、ケイタングステン酸26水和物〔日本無機化学工業製： $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ 〕（23.55g）及びメタバナジン酸アンモニウム〔 NH_4VO_3 〕（0.053g）の水溶液（45ml）を含浸させた。添加は1回で行い、混合物を溶液が十分に吸収されるま

で（約 3 分間）静かに攪拌回転させた。含浸の後、湿含浸担体を室温で 1 時間静置した。次いで、オーブン中にて空気下に 110°C で 4 時間乾燥し、次いでデシケーター中で一晩放置した。これにより酢酸製造用触媒 4 を得た。

実施例 5

実施例 4 において塩化金酸 4 水和物の代わりに、塩化亜鉛〔和光純薬： ZnCl_2 〕（ 0.14 g ）を用いた以外は、実施例 4 と同様に操作して、酢酸製造用触媒 5 を得た。

比較例 1

シリカ担体〔ズードヘミー製：KA-1、 $5\text{ mm } \phi$ 〕（ 69 g ）を、テトラクロロパラジウム酸ナトリウム〔田中貴金属製： Na_2PdCl_4 〕（ 3.80 g ）の水溶液（ 45 ml ）へ浸漬し、全量を吸収させた。次に、これをメタケイ酸ナトリウム 9 水和物〔和光純薬製： $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 〕（ 8.0 g ）の水溶液（ 100 ml ）に加え、室温で 20 時間静置した。次いで、これにヒドラジン 1 水和物〔和光純薬製： $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 〕（ 6.5 g ）を添加し、緩やかに攪拌した後、室温で 4 時間静置し、金属パラジウムに還元した。その後触媒を濾取し、デカンテーションを行った後、ストップコック付きのガラスカラムに移し、40 時間水を流通させ、洗浄した。次いで、空気気流下に 110°C で 4 時間乾燥し、金属パラジウム担持触媒を得た。

さらに、上記金属パラジウム担持触媒に、ケイタングステン酸 26 水和物〔日本無機化学工業製： $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ 〕（ 23.55 g ）の水溶液（ 45 ml ）を含浸させた。添加は 1 回で行い、混合物を溶液が十分に吸収されるまで（約 3 分間）静かに攪拌回転させた。含浸の後、湿含浸担体を室温で 1 時間静置した。次いで、オーブン中にて空気下に 110°C で 4 時間乾燥し、次いで

デシケーター中で一晩放置した。これにより酢酸製造用触媒 6 を得た。

比較例 2

シリカ担体 [ズードヘミー製: KA-1、5 mm ϕ] (69 g) にメタバナジン酸アンモニウム [和光純薬製: NH_4VO_3] (0.053 g) の水溶液 (45 ml) を含浸させた。添加は 1 回で行い、混合物を溶液が十分に吸収されるまで (約 3 分間) 静かに攪拌回転させた。含浸の後、湿含浸担体を室温で 1 時間静置した。次いで、オーブン中にて空気下に 110 $^{\circ}\text{C}$ で 4 時間乾燥し、次いでデシケーター中で一晩放置した。これにより酢酸製造用触媒 7 を得た。

比較例 3

シリカ担体 [ズードヘミー製: KA-1、5 mm ϕ] (69 g) を、テトラクロロパラジウム酸ナトリウム [田中貴金属製: Na_2PdCl_4] (3.80 g) の水溶液 (45 ml) へ浸漬し、全量を吸収させた。次に、これをメタケイ酸ナトリウム 9 水和物 [和光純薬製: $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] (8.0 g) の水溶液 (100 ml) に加え、室温で 20 時間静置した。次いで、これにヒドラジン 1 水和物 [和光純薬製: $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$] (6.5 g) を添加し、緩やかに攪拌した後、室温で 4 時間静置し、金属パラジウムに還元した。その後触媒を濾取し、デカンテーションを行った後、ストップコック付きのガラスカラムに移し、40 時間水を流通させ、洗浄した。次いで、空気気流下に 110 $^{\circ}\text{C}$ で 4 時間乾燥し、金属パラジウム担持触媒を得た。

さらに、上記金属パラジウム担持触媒に、メタバナジン酸アンモニウム [和光純薬製: NH_4VO_3] (0.053 g) の水溶液 (45 ml) を含浸させた。添加は 1 回で行い、混合物を溶液が十分に吸収されるまで (約 3 分間) 静かに攪拌回転させた。含浸の後、

湿含浸担体を室温で1時間静置した。次いで、オーブン中にて空気下に110℃で4時間乾燥し、次いでデシケーター中で一晩放置した。これにより酢酸製造用触媒8を得た。

比較例 4

シリカ担体〔ズードヘミー製：KA-1、5mmφ〕（69g）を、テトラクロロパラジウム酸ナトリウム〔 Na_2PdCl_4 〕（3.80g）の水溶液（45ml）へ浸漬し、全量を吸収させた。次に、これをメタケイ酸ナトリウム9水和物〔 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 〕（8.0g）の水溶液（100ml）に加え、室温で20時間静置した。次いで、これにヒドラジン1水和物〔 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 〕（6.5g）を添加し、緩やかに攪拌した後、室温で4時間静置し、金属パラジウムに還元した。その後触媒を濾取し、デカンテーションを行った後、ストップコック付きのガラスカラムに移し、40時間水を流通させ、洗浄した。次いで、空気気流下に110℃で4時間乾燥し、金属パラジウム担持触媒を得た。

さらに、上記金属パラジウム担持触媒に、ケイタングステン酸26水和物〔日本無機化学工業製： $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ 〕（23.55g）及びメタバナジン酸アンモニウム〔和光純薬製： NH_4VO_3 〕（0.0036g）の水溶液（45ml）を含浸させた。添加は1回で行い、混合物を溶液が十分に吸収されるまで（約3分間）静かに攪拌回転させた。含浸の後、湿含浸担体を室温で1時間静置した。次いで、オーブン中にて空気下に110℃で4時間乾燥し、次いでデシケーター中で一晩放置した。これにより酢酸製造用触媒9を得た。

比較例 5

シリカ担体〔ズードヘミー製：KA-1、5mmφ〕（69g）を、テトラクロロパラジウム酸ナトリウム〔 Na_2PdCl_4 〕（

3.80 g) 及び塩化亜鉛〔和光純薬製： ZnCl_2 〕（0.14 g）の水溶液（45 ml）へ浸漬し、全量を吸収させた。次に、これをメタケイ酸ナトリウム9水和物〔 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 〕（10.5 g）の水溶液（100 ml）に加え、室温で20時間静置した。次いで、これにヒドラジン1水和物〔 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 〕（6.5 g）を添加し、緩やかに攪拌した後、室温で4時間静置し、金属パラジウムに還元した。その後触媒を濾取し、デカンテーションを行った後、ストップコック付きのガラスカラムに移し、40時間水を流通させ、洗浄した。次いで、空気気流下に110℃で4時間乾燥して亜鉛を含む金属パラジウム担持触媒を得た。

次に、上記亜鉛を含む金属パラジウム担持触媒に、亜テルル酸ナトリウム〔 Na_2TeO_3 〕（0.27 g）の水溶液（45 ml）を含浸させた。その後、空気下に110℃で4時間乾燥して、亜鉛、テルル含む金属パラジウム担持触媒を得た。

さらに、上記の亜鉛、テルルを含む金属パラジウム担持触媒に、ケイタングステン酸26水和物〔 $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ 〕（23.55 g）の水溶液（45 ml）を含浸させた。添加は1回で行い、混合物を溶液が十分に吸収されるまで（約3分間）静かに攪拌回転させた。含浸の後、湿含浸担体を室温で1時間静置した。次いで、オーブン中にて空気下に110℃で4時間乾燥し、次いでデシケーター中で一晩放置した。これにより酢酸製造用触媒10を得た。

酢酸製造用触媒の元素分析

実施例1～5及び比較例1～5で得た酢酸製造用触媒中に含まれる触媒成分の元素分析を、以下のようにして行った。各酢酸製造用触媒を、王水及び／又はフッ酸と王水の混合液に、圧力下に加熱処理することにより溶解させ、各成分を完全に抽出し、高周波誘導結

合プラズマ（ＩＣＰ）発光分析法により測定した。ＩＣＰ発光分析測定装置として、セイコーインスツルメンツ株式会社製ＳＰＳ－１７００を用いた。

表１に実施例１～５及び比較例１～５で得た酢酸製造用触媒について、各成分の質量％を示した。なお、表中における％とは、各触媒に対する質量％を表す。

表１

	酢酸 製造用 触媒名	触媒 成分 (a)	触媒成分 (b)群化合物	触媒成分 (c)群元素	(b)に対する (c)の 重量比	触媒成分 (d)群元素	触媒成分 (e)群元素
実施例 1	触媒 1	Pd 1.5%	ケイタングステン酸 22%	V(バナジウム) 0.025%	0.0012	—	—
実施例 2	触媒 2	Pd 1.5%	ケイタングステン酸 22%	Mo(モリブデン) 0.025%	0.0012	—	—
実施例 3	触媒 3	Pd 1.5%	ケイタングステン酸 22%	V(バナジウム) 0.028%	0.0013	Te(テルル) 0.16%	—
実施例 4	触媒 4	Pd 1.5%	ケイタングステン酸 22%	V(バナジウム) 0.025%	0.0011	Te(テルル) 0.16%	Au(金) 0.41%
実施例 5	触媒 5	Pd 1.5%	ケイタングステン酸 22%	V(バナジウム) 0.025%	0.0011	Te(テルル) 0.16%	Zn(亜鉛) 0.07%
比較例 1	触媒 6	Pd 1.5%	ケイタングステン酸 22%	—	0	—	—
比較例 2	触媒 7	—	—	V(バナジウム) 0.025%	—	—	—
比較例 3	触媒 8	Pd 1.5%	—	V(バナジウム) 0.025%	—	—	—
比較例 4	触媒 9	Pd 1.5%	ケイタングステン酸 22%	V(バナジウム) 0.0017%	0.00008	—	—
比較例 5	触媒 10	Pd 1.5%	ケイタングステン酸 22%	—	0	Te(テルル) 0.16%	Zn(亜鉛) 0.07%

実施例 6 ～ 10 及び比較例 6 ～ 10

実施例 1 ～ 5 及び比較例 1 ～ 5 で得た酢酸製造用触媒（18.5 g）を SUS 316 製反応管（内径 25 mm）に充填し、触媒層の反応ピーク温度 200℃、反応圧力 0.8 MPa（ゲージ圧）で、エチレン：酸素：水：窒素の容量比＝10：6：15：69 の割合で混合したガスを、空間速度 1800 h⁻¹ にて導入して、エチレンと酸素から酢酸を得る反応を行った。生成したガスを冷却し、冷却

後の凝縮液及びガス成分をそれぞれガスクロマトグラフィー〔島津科学、GC-14B、FIDおよびTCD〕にて分析した。

触媒の活性度を、時間当たりの触媒体積（リットル）当たりで製造された酢酸の質量（空間時間収率STY／単位g／h・lcat）として計算し、選択率をエチレンに対する生成物のパーセントとして計算した。

反応結果を、表2に示す。

表2

実施例	使用酢酸 製造用 触媒名	酢酸の空時収率 STY (g／hlcat)	選択率	
			酢酸 (%)	炭酸ガス (%)
実施例6	触媒1	110	69.0	27.0
実施例7	触媒2	118	68.0	28.3
実施例8	触媒3	163	87.4	6.3
実施例9	触媒4	184	91.0	5.7
実施例10	触媒5	180	90.3	6.3
比較例6	触媒6	93	70.0	24.0
比較例7	触媒7	trace	trace	trace
比較例8	触媒8	trace	5.0	94.0
比較例9	触媒9	92	71.2	25.3
比較例10	触媒10	165	92.0	4.3

実施例11

実施例5で得た酢酸製造用触媒（15g）をSUS316製反応管（内径25mm）に充填し、加熱浴槽温度170℃、反応圧力0.8MPa（ゲージ圧）で、エチレン：酸素：水：窒素の容量比＝10：6：15：69の割合で混合したガスを、空間速度2350h⁻¹にて導入して、エチレンと酸素から酢酸を得る反応を行った。生成したガスを冷却し、冷却後の凝縮液及びガス成分をそれぞれガスクロマトグラフィー〔島津科学製、GC-14B、FIDおよびTCD〕にて分析した。

触媒の活性度を、時間当たりの触媒体積（リットル）当たりで製造された酢酸の重量（空間時間収率STY／単位g／h・lcat

）として計算し、その経時変化を示した。

反応結果を、図 1 に示す。

比較例 1 1

比較例 5 で得た酢酸製造用触媒（15 g）を用いた以外は実施例 1 1 と同様にして反応を行い、経時変化を測定した。反応結果を、図 1 に示す。

実施例 1 2

シリカ担体〔ズードヘミー製：KA-1、5 mm ϕ 〕（69 g）を、テトラクロロパラジウム酸ナトリウム〔田中貴金属製：Na₂ PdCl₄〕（3.80 g）の水溶液（45 ml）へ浸漬し、全量を吸収させた。次に、これをメタケイ酸ナトリウム 9 水和物〔和光純薬製：Na₂ SiO₃ · 9 H₂O〕（8.0 g）の水溶液（90 ml）に加え、室温で 20 時間静置した。次いで、これにヒドラジン 1 水和物〔和光純薬製：N₂H₄ · H₂O〕（6.5 g）を添加し、緩やかに攪拌した後、室温で 4 時間静置し、金属パラジウムに還元した。その後触媒を濾取し、デカンテーションを行った後、ストップコック付きのガラスカラムに移し、40 時間純水を流通させ、洗浄した。次いで、空気気流下に 110 °C で 4 時間乾燥し、金属パラジウム担持触媒を得た。

さらに、上記金属パラジウム担持触媒に、ケイタングステン酸 26 水和物〔日本無機化学工業製：H₄ SiW₁₂O₄₀ · 26 H₂O〕（23.55 g）及びケイバナドタングステン酸 26 水和物〔日本無機化学工業製：H₅ SiV₁W₁₁O₄₀ · 26 H₂O〕（0.45 g）の水溶液（45 ml）を含浸させた。添加は 1 回で行い、混合物を溶液が十分に吸収されるまで（約 3 分間）静かに攪拌回転させた。含浸の後、湿含浸担体を室温で 1 時間静置した。次いで、オーブン中にて空気下に 110 °C で 4 時間乾燥し、次いでデシケーター

中で一晩放置した。これにより酢酸製造用触媒 1 2 を得た。

実施例 1 3

実施例 1 2 においてケイバナドタングステン酸 2 6 水和物の代わりに、リンバナドモリブデン酸 2 6 水和物 [日本無機化学工業製： $\text{H}_6 \text{P V}_3 \text{M o}_9 \text{O}_{40} \cdot 26 \text{H}_2 \text{O}$] (0.25 g) を用いた以外は、実施例 1 2 と同様に操作して、酢酸製造用触媒 1 3 を得た。

実施例 1 4

実施例 1 2 においてケイバナドタングステン酸 2 6 水和物の代わりに、リンモリブデン酸 2 6 水和物 [日本無機化学工業製： $\text{H}_4 \text{P M o}_{12} \text{O}_{40} \cdot 26 \text{H}_2 \text{O}$] (0.25 g) を用いた以外は、実施例 1 2 と同様に操作して、酢酸製造用触媒 1 4 を得た。

実施例 1 5

シリカ担体 [ズードヘミー製：KA-1、5 mm ϕ] (69 g) を、テトラクロロパラジウム酸ナトリウム [田中貴金属製： $\text{Na}_2 \text{PdCl}_4$] (3.8 g) の水溶液 (45 ml) へ浸漬し、全量を吸収させた。次に、これをメタケイ酸ナトリウム 9 水和物 [和光純薬製： $\text{Na}_2 \text{SiO}_3 \cdot 9 \text{H}_2 \text{O}$] (8.0 g) の水溶液 (45 ml) に加え、室温で 20 時間静置した。次いで、これにヒドラジン 1 水和物 [和光純薬製： $\text{N}_2 \text{H}_4 \cdot \text{H}_2 \text{O}$] (6.5 g) を添加し、緩やかに攪拌した後、室温で 4 時間静置し、金属パラジウムに還元した。その後触媒を濾取し、デカンテーションを行った後、ストップコック付きのガラスカラムに移し、40 時間純水を流通させ、洗浄した。次いで、空気気流下に 110 °C で 4 時間乾燥し、金属パラジウム担持触媒を得た。

さらに、上記金属パラジウム担持触媒に、ケイタンングステン酸 2 6 水和物 [日本無機化学工業製： $\text{H}_4 \text{SiW}_{12} \text{O}_{40} \cdot 26 \text{H}_2 \text{O}$] (23.55 g)、テルル酸 [関東化学製： $\text{H}_6 \text{TeO}_6$] (0.

2.7 g) 及びケイバナドタングステン酸 2.6 水和物 [日本無機化学工業製: $\text{H}_5\text{SiV}_1\text{W}_{11}\text{O}_{40} \cdot 2.6\text{H}_2\text{O}$] (0.45 g) の水溶液 (45 ml) を含浸させた。添加は 1 回で行い、混合物を溶液が十分に吸収されるまで (約 3 分間) 静かに攪拌回転させた。含浸の後、湿含浸担体を室温で 1 時間静置した。次いで、オーブン中にて空気下に 110℃ で 4 時間乾燥し、次いでデシケーター中で一晩放置した。これにより酢酸製造用触媒 1.5 を得た。

実施例 1.6

実施例 1.5 においてテルル酸の代わりに、塩化ビスマス 5 水和物 [和光純薬製: $\text{BiCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$] (0.52 g) の酢酸溶液を用いた以外は、実施例 1.5 と同様に操作して、酢酸製造用触媒 1.6 を得た。

実施例 1.7

シリカ担体 [ズードヘミー製: KA-1、5 mm ϕ] (6.9 g) を、テトラクロロパラジウム酸ナトリウム (3.80 g) 及び塩化金酸 4 水和物 [田中貴金属製: $\text{H}_4\text{AuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] (0.78 g) の水溶液 (45 ml) へ浸漬し、全量を吸収させた。次に、これをメタケイ酸ナトリウム 9 水和物 (8.0 g) の水溶液 (100 ml) に加え、室温で 20 時間静置した。次いで、これにヒドラジン 1 水和物 (6.5 g) を添加し、緩やかに攪拌した後、室温で 4 時間静置し、金属パラジウムに還元した。その後触媒を濾取し、デカンテーションを行った後、ストップコック付きのガラスカラムに移し、40 時間純水を流通させ、洗浄した。次いで、空気気流下に 110℃ で 4 時間乾燥して、金を含む金属パラジウム担持触媒を得た。

さらに、上記金を含む金属パラジウム担持触媒に、ケイタンングステン酸 2.6 水和物 [日本無機化学工業製: $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 2.6$

H₂O] (23.55 g) 及びケイバナドタングステン酸 26 水和物 [日本無機化学工業製: H₅SiV₁W₁₁O₄₀ · 26 H₂O] (0.45 g) の水溶液 (45 ml) を含浸させた。添加は 1 回で行い、混合物を溶液が十分に吸収されるまで (約 3 分間) 静かに攪拌回転させた。含浸の後、湿含浸担体を室温で 1 時間静置した。次いで、オーブン中にて空気下に 110℃ で 4 時間乾燥し、次いでデシケーター中で一晩放置した。これにより酢酸製造用触媒 17 を得た。

実施例 18

実施例 17 において塩化金酸 4 水和物の代わりに、塩化亜鉛 [和光純薬製: ZnCl₂] (0.14 g) を用いた以外は、実施例 17 と同様に操作して、酢酸製造用触媒 18 を得た。

実施例 19

シリカ担体 [ズードヘミー製: KA-1、5 mm φ] (69 g) を、テトラクロロパラジウム酸ナトリウム (3.80 g) 及び塩化亜鉛 [和光純薬製: ZnCl₂] (0.14 g) の水溶液 (45 ml) へ浸漬し、全量を吸収させた。次に、これをメタケイ酸ナトリウム 9 水和物 (8.0 g) の水溶液 (100 ml) に加え、室温で 20 時間静置した。次いで、これにヒドラジン 1 水和物 (6.5 g) を添加し、緩やかに攪拌した後、室温で 4 時間静置し、金属パラジウムに還元した。その後触媒を濾取し、デカンテーションを行った後、ストップコック付きのガラスカラムに移し、40 時間純水を流通させ、洗浄した。次いで、空気気流下に 110℃ で 4 時間乾燥して、亜鉛を含む金属パラジウム担持触媒を得た。

さらに、上記亜鉛を含む金属パラジウム担持触媒に、ケイタングステン酸 26 水和物 [日本無機化学工業製: H₄SiW₁₂O₄₀ · 26 H₂O] (23.55 g)、テルル酸 [関東化学製: H₆TeO₆] (0.27 g) 及びケイバナドタングステン酸 26 水和物 [日

本無機化学工業製： $\text{H}_5 \text{SiV}_1 \text{W}_{11} \text{O}_{40} \cdot 26 \text{H}_2 \text{O}$] (0.45 g) の水溶液 (45 ml) を含浸させた。添加は1回で行い、混合物を溶液が十分に吸収されるまで(約3分間)静かに攪拌回転させた。含浸の後、湿含浸担体を室温で1時間静置した。次いで、オーブン中にて空気下に 110°C で4時間乾燥し、次いでデシケーター中で一晩放置した。これにより酢酸製造用触媒19を得た。

実施例 20

実施例19においてケイバナドタングステン酸26水和物の代わりに、リンバナドモリブデン酸26水和物[日本無機化学工業製： $\text{H}_6 \text{P V}_3 \text{M o}_9 \text{O}_{40} \cdot 26 \text{H}_2 \text{O}$] (0.25 g) を用いた以外は、実施例19と同様に操作して、酢酸製造用触媒20を得た。

比較例 12

[質量比で(b)群化合物:(c)群ヘテロポリ酸及びそれらの塩から選ばれた少なくとも1種の化合物=1:0の酢酸製造用触媒]

実施例12においてケイタングステン酸26水和物[日本無機化学工業製： $\text{H}_4 \text{SiW}_{12} \text{O}_{40} \cdot 26 \text{H}_2 \text{O}$] (23.55 g) 及びケイバナドタングステン酸26水和物[日本無機化学工業製： $\text{H}_5 \text{SiV}_1 \text{W}_{11} \text{O}_{40} \cdot 26 \text{H}_2 \text{O}$] (0.45 g) の代わりに、ケイタングステン酸26水和物[日本無機化学工業製： $\text{H}_4 \text{SiW}_{12} \text{O}_{40} \cdot 26 \text{H}_2 \text{O}$] (24 g) を用いた以外は、実施例12と同様に操作して、酢酸製造用触媒21を得た。

比較例 13

[質量比で(b)群化合物:(c)群ヘテロポリ酸及びそれらの塩から選ばれた少なくとも1種の化合物=0:1の酢酸製造用触媒]

実施例12においてケイタングステン酸26水和物[日本無機化学工業製： $\text{H}_4 \text{SiW}_{12} \text{O}_{40} \cdot 26 \text{H}_2 \text{O}$] (23.55 g) 及びケイバナドタングステン酸26水和物[日本無機化学工業製： H_5

$\text{Si V}_1 \text{W}_{11} \text{O}_{40} \cdot 26 \text{H}_2 \text{O}$] (0.45 g) の代わりに、ケイバナドタングステン酸 26 水和物 [日本無機化学工業製： $\text{H}_4 \text{Si V}_1 \text{W}_{11} \text{O}_{40} \cdot 26 \text{H}_2 \text{O}$] (24 g) を用いた以外は、実施例 12 と同様に操作して、酢酸製造用触媒 22 を得た。

比較例 14

[質量比で (b) 群化合物：(c) 群ヘテロポリ酸及びそれらの塩から選ばれた少なくとも 1 種の化合物 = 1 : 0.2 超である酢酸製造用触媒]

実施例 12 においてケイタングステン酸 26 水和物 [日本無機化学工業製： $\text{H}_4 \text{Si W}_{12} \text{O}_{40} \cdot 26 \text{H}_2 \text{O}$] (23.55 g) 及びケイバナドタングステン酸 26 水和物 [日本無機化学工業製： $\text{H}_5 \text{Si V}_1 \text{W}_{11} \text{O}_{40} \cdot 26 \text{H}_2 \text{O}$] (0.45 g) の代わりに、ケイタングステン酸 26 水和物 [日本無機化学工業製： $\text{H}_4 \text{Si W}_{12} \text{O}_{40} \cdot 26 \text{H}_2 \text{O}$] (23.55 g) 及びリンバナドモリブデン酸 30 水和物 [日本無機化学工業製： $\text{H}_4 \text{P V}_1 \text{Mo}_{11} \text{O}_{40} \cdot 30 \text{H}_2 \text{O}$] (10.0 g) を用いた以外は、実施例 12 と同様に操作して、酢酸製造用触媒 23 を得た。

比較例 15

[質量比で (b) 群化合物：(c) 群ヘテロポリ酸及びそれらの塩から選ばれた少なくとも 1 種の化合物 = 1 : 0.005 未満である酢酸製造用触媒]

実施例 12 においてケイタングステン酸 26 水和物 [日本無機化学工業製： $\text{H}_4 \text{Si W}_{12} \text{O}_{40} \cdot 26 \text{H}_2 \text{O}$] (23.55 g) 及びケイバナドタングステン酸 26 水和物 [日本無機化学工業製： $\text{H}_5 \text{Si V}_1 \text{W}_{11} \text{O}_{40} \cdot 26 \text{H}_2 \text{O}$] (0.45 g) の代わりに、ケイタングステン酸 26 水和物 [日本無機化学工業製： $\text{H}_4 \text{Si W}_{12} \text{O}_{40} \cdot 26 \text{H}_2 \text{O}$] (23.95 g) 及びケイバナドタングステン酸

26水和物〔日本無機化学工業製： $H_5SiV_1W_{11}O_{40} \cdot 26H_2O$ 〕（0.05g）を用いた以外は、実施例12と同様に操作して、酢酸製造用触媒24を得た。

比較例16

〔質量比で（b）群化合物：（c）群ヘテロポリ酸及びそれらの塩から選ばれた少なくとも1種の化合物＝1：0の酢酸製造用触媒〕

実施例19においてケイタングステン酸26水和物〔日本無機化学工業製： $H_4SiW_{12}O_{40} \cdot 26H_2O$ 〕（23.55g）、テルル酸〔関東化学製： H_6TeO_6 〕（0.27g）及びケイバナドタングステン酸26水和物〔日本無機化学工業製： $H_5SiV_1W_{11}O_{40} \cdot 26H_2O$ 〕（0.45g）の代わりに、ケイタングステン酸26水和物〔日本無機化学工業製： $H_4SiW_{12}O_{40} \cdot 26H_2O$ 〕（24g）及びテルル酸〔関東化学製： H_6TeO_6 〕（0.27g）を用いた以外、実施例19と同様に操作して、酢酸製造用触媒25を得た。

酢酸製造用触媒の元素分析

実施例12～20及び比較例12～16で得た酢酸製造用触媒中に含まれる金属元素及びヘテロポリ酸の元素分析を、以下のようにして行った。各酢酸製造用触媒を、王水及び／又はフッ酸と王水の混合液に、圧力下に加熱処理することにより溶解させ、各成分を完全に抽出し、高周波誘導結合プラズマ（ICP）発光分析法により測定した。ICP発光分析測定装置として、セイコーインスツルメンツ株式会社製SPS-1700を用いた。

表3に実施例12～20及び比較例12～16で得た酢酸製造用触媒12～25について、各成分の質量%を示した。なお、表中における%は、各触媒に対する質量%を表す。また（b）群ヘテロポリ酸と（c）群元素を含むヘテロポリ酸の質量%は、無水物として

計算した。

表3

酢酸製造用触媒名	触媒成分 (a)	触媒成分 (b)群化合物	触媒成分 (c)群ヘテロポリ酸/ その塩	重量比 (b)群化合物： (c)群元素	触媒成分 (d)群元素	触媒成分 (e)群元素
実施例12 触媒12	Pd	ケイタングステン酸	ケイバナド タングステン酸	1:0.00035	—	—
	1.46%	21.7%	0.48%			
実施例13 触媒13	Pd	ケイタングステン酸	リンバナド モリブデン酸	1:0.0057	—	—
	1.46%	21.7%	0.26%			
実施例14 触媒14	Pd	ケイタングステン酸	リンモリブデン酸	1:0.00613	—	—
	1.46%	21.7%	0.26%			
実施例15 触媒15	Pd	ケイタングステン酸	ケイバナド タングステン酸	1:0.00035	Te(テルル)	—
	1.46%	21.7%	0.48%		0.16%	
実施例16 触媒16	Pd	ケイタングステン酸	ケイバナド タングステン酸	1:0.00035	Bi(ビスマス)	—
	1.46%	21.7%	0.48%		0.37%	
実施例17 触媒17	Pd	ケイタングステン酸	ケイバナド タングステン酸	1:0.00035	—	Au(金)
	1.46%	21.7%	0.48%			0.40%
実施例18 触媒18	Pd	ケイタングステン酸	ケイバナド タングステン酸	1:0.00035	—	Zn(亜鉛)
	1.46%	21.7%	0.48%			0.07%
実施例19 触媒19	Pd	ケイタングステン酸	ケイバナド タングステン酸	1:0.00035	Te(テルル)	Zn(亜鉛)
	1.46%	21.7%	0.48%		0.16%	0.07%
実施例20 触媒20	Pd	ケイタングステン酸	リンバナド モリブデン酸	1:0.0057	Te(テルル)	Zn(亜鉛)
	1.46%	21.7%	0.26%		0.16%	0.07%
比較例12 触媒21	Pd	ケイタングステン酸	—	1:0	—	—
	1.46%	21.7%				
比較例13 触媒22	Pd	ケイバナドタングステン酸	—	0:1	—	—
	1.46%	22.0%				
比較例14 触媒23	Pd	ケイタングステン酸	リンバナド モリブデン酸	1:0.232	—	—
	1.46%	20.1%	1.33%			
比較例15 触媒24	Pd	ケイタングステン酸	ケイバナド タングステン酸	1:0.00080	—	—
	1.46%	21.2%	0.045%			
比較例16 触媒25	Pd	ケイタングステン酸	—	1:0	Te(テルル)	Zn(亜鉛)
	1.46%	21.7%			0.16%	0.07%

実施例 21 ~ 29 及び比較例 17 ~ 20

実施例 12 ~ 20 及び比較例 12 ~ 16 で得た酢酸製造用触媒 1

2 ～ 25 (18.5 g) を SUS 316 製反応管 (内径 25 mm) に充填し、触媒層の反応ピーク温度 200℃、反応圧力 0.8 MPa (ゲージ圧) で、エチレン：酸素：水：窒素の容量比 = 10 : 6 : 20 : 64 の割合で混合したガスを、空間速度 1800 hr⁻¹ にて導入して、エチレンと酸素から酢酸を得る反応を行った。生成したガスを冷却し、冷却後の凝縮液及びガス成分をそれぞれガスクロマトグラフィー [島津科学、GC-14B、FID および TCD] にて分析した。

触媒の活性度を、時間当たりの触媒体積 (リットル) 当たりで製造された酢酸の質量 (空間時間収率 STY / 単位 g / h · l cat) として計算し、選択率をエチレンに対する生成物のパーセントとして計算した。

反応結果を、表 4 に示す。

表 4

実施例	使用酢酸 製造用 触媒名	酢酸の空時収率 (g / hlcat)	選択率	
			酢酸 (%)	炭酸ガス (%)
実施例 21	触媒 12	115	71.6	24.0
実施例 22	触媒 13	113	72.3	23.0
実施例 23	触媒 14	100	75.6	20.0
実施例 24	触媒 15	173	92.2	5.6
実施例 25	触媒 16	170	89.2	8.0
実施例 26	触媒 17	165	82.0	11.3
実施例 27	触媒 18	170	83.0	13.0
実施例 28	触媒 19	188	88.4	5.6
実施例 29	触媒 20	183	87.0	6.1
比較例 17	触媒 21	93	70.0	24.0
比較例 18	触媒 22	83	68.0	28.3
比較例 19	触媒 23	93	69.8	24.3
比較例 20	触媒 24	85	69.0	27.3

実施例 30 及び比較例 21

実施例 19 で得た酢酸製造用触媒 19 (18.5 g) 及び比較例 16 で得た酢酸製造用触媒 25 について (18.5 g) をそれぞれ

S U S 3 1 6 製反応管（内径 2 5 m m）に充填し、シェル温度 1 8 0 °C、反応圧力 0 . 8 M P a （ゲージ圧）で、エチレン：酸素：水：窒素の容量比 = 1 0 : 6 : 2 5 : 5 9 の割合で混合したガスを、空間速度 1 8 0 0 h⁻¹にて導入して、エチレンと酸素から酢酸を得る反応を行った。生成したガスを冷却し、冷却後の凝縮液及びガス成分をそれぞれガスクロマトグラフィー〔島津科学、G C - 1 4 B、F I D および T C D〕にて分析した。

触媒の活性度を、時間当たりの触媒体積（リットル）当たりで製造された酢酸の質量（空間時間収率 S T Y / 単位 g / h · l c a t）として計算し、選択率をエチレンに対する生成物のパーセントとして計算した。

反応結果として、酢酸の S T Y の経時変化を、図 2 に示す。

実施例 3 1

シリカ担体〔ズードヘミー製：K A - 1、5 m m ϕ〕（6 9 g）を、テトラクロロパラジウム酸ナトリウム（2 . 7 6 g）、塩化亜鉛〔和光純薬製：Z n C l₂〕（0 . 1 4 g）及び塩化金酸 4 水和物〔田中貴金属製：H₄ A u C l₄ · 4 H₂ O〕（0 . 7 8 g）の水溶液（4 5 m l）へ浸漬し、全量を吸収させた。次に、これをメタケイ酸ナトリウム 9 水和物（8 . 2 g）の水溶液（1 0 0 m l）に加え、室温で 2 0 時間静置した。次いで、これにヒドラジン 1 水和物（5 . 7 5 g）を添加し、緩やかに攪拌した後、室温で 4 時間静置し、金属パラジウムに還元した。その後触媒を濾取し、デカンテーションを行った後、ストップコック付きのガラスカラムに移し、4 0 時間純水を流通させ、洗浄した。次いで、空気気流下に 1 1 0 °C で 4 時間乾燥して、亜鉛及び金を含む金属パラジウム担持触媒を得た。

次に、上記亜鉛及び金を含む金属パラジウム担持触媒に、亜テル

ル酸ナトリウム〔和光純薬製： Na_2TeO_3 〕（ 0.266 g ）の水溶液（ 45 ml ）を含浸させた。1時間風乾後、ストップコック付きのガラスカラムに移し、16時間純水を流通させ、洗浄した。次いで、空気気流下に 110°C で4時間乾燥して、亜鉛、金及びテルルを含む金属パラジウム担持触媒を得た。

さらに、上記亜鉛、金及びテルルを含む金属パラジウム担持触媒に、ケイタングステン酸26水和物〔日本無機化学工業製： $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ 〕（ 23.43 g ）、リンバナドモリブデン酸30水和物〔日本無機化学工業製： $\text{H}_4\text{PV}_1\text{Mo}_{11}\text{O}_{40} \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ 〕（ 0.326 g ）及び硝酸マンガン6水和物〔和光純薬製： $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 〕（ 0.206 g ）の水溶液（ 45 ml ）を含浸させた。添加は1回で行い、混合物を溶液が十分に吸収されるまで（約3分間）静かに攪拌回転させた。含浸の後、湿含浸担体を室温で1時間静置した。次いで、オープン中にて空気下に 110°C で4時間乾燥し、次いでデシケーター中で一晩放置した。これにより酢酸製造用触媒26を得た。

実施例32

実施例31において硝酸マンガン6水和物の代わりに、硝酸コバルト6水和物〔和光純薬製： $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 〕（ 0.214 g ）を用いた以外は、実施例31と同様に操作して、酢酸製造用触媒27を得た。

実施例33

実施例31において塩化亜鉛の代わりに、塩化クロム6水和物〔和光純薬製： $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 〕（ 0.283 g ）を用いた以外は、実施例31と同様に操作して、酢酸製造用触媒28を得た。

酢酸製造用触媒の元素分析

実施例31～33で得た酢酸製造用触媒中に含まれる金属元素及

びヘテロポリ酸の元素分析を、以下のようにして行った。各酢酸製造用触媒を、王水及び／又はフッ酸と王水の混合液に、圧力下に加熱処理することにより溶解させ、各成分を完全に抽出し、高周波誘導結合プラズマ（ICP）発光分析法により測定した。ICP発光分析測定装置として、セイコーインスツルメンツ株式会社製SPS-1700を用いた。

表5に実施例31～33で得た酢酸製造用触媒26～28について、各成分の質量％を示した。なお、表中における％は、各触媒中に対する質量％を表す。また（b）群のヘテロポリ酸と（c）群元素を含んだヘテロポリ酸の質量％は、無水物として計算した。

表 5

酢酸製造用触媒名	触媒成分 (a)	触媒成分 (b)群化合物	触媒成分 (c)群ヘテロポリ酸/その塩	触媒成分 (b)群化合物：(c)群元素	重量比	触媒成分 (d)群元素	触媒成分 (e)群元素	触媒成分 (e)群元素
実施例31 触媒26	Pd	ケイタングステン酸 マンガン塩	リンバナド モリブデン酸			Te(テルル)	Zn(亜鉛)	Au(金)
	1.08%	22.9%	0.27%	1:0.0076		0.11%	0.07%	0.41%
実施例32 触媒27	Pd	ケイタングステン酸 コバルト塩	リンバナド モリブデン酸			Te(テルル)	Zn(亜鉛)	Au(金)
	1.08%	22.9%	0.27%	1:0.0076		0.11%	0.07%	0.41%
実施例33 触媒28	Pd	ケイタングステン酸 マンガン塩	リンバナド モリブデン酸			Te(テルル)	Cr(クロム)	Au(金)
	1.08%	22.9%	0.26%	1:0.0076		0.11%	0.07%	0.41%

実施例 3 4 ～ 3 6

実施例31～33で得た酢酸製造用触媒を（18.5g）をそれぞれSUS316製反応管（内径25mm）に充填し、触媒層ピーク温度205℃、反応圧力0.8MPa（ゲージ圧）で、エチレン：酸素：水：窒素の容量比＝10：6：15：69の割合で混合したガスを、空間速度1800h⁻¹にて導入して、エチレンと酸素から酢酸を得る反応を行った。生成したガスを冷却し、冷却後の凝縮液及びガス成分をそれぞれガスクロマトグラフィー〔島津科学、G

C-14B、FIDおよびTCD]にて分析した。

触媒の活性度を、時間当たりの触媒体積（リットル）当たりで製造された酢酸の質量（空間時間収率STY／単位g／h・lcat）として計算し、選択率をエチレンに対する生成物のパーセントとして計算した。

反応結果を、表6に示す。

表 6

実施例	使用酢酸 製造用 触媒名	酢酸の空時収率 (g／hlcat)	選択率	
			酢酸 (%)	炭酸ガス (%)
実施例34	触媒26	189	92.0	6.5
実施例35	触媒27	192	90.7	7.5
実施例36	触媒28	187	88.0	9.8

産業上の利用可能性

以上に説明したように、本発明の酢酸製造用触媒を用いてエチレンと酸素とを反応させることにより、従来の方法に比較して、酢酸の空時収率が高くかつ経時変化の少ない、従って生産性の高い酢酸の製造を行うことができる。

請 求 の 範 囲

1. エチレンと酸素とを反応させる酢酸の製造方法において使用する触媒において、該触媒が

(a) パラジウム、

(b) ヘテロポリ酸及びそれらの塩よりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物、及び

(c) バナジウム元素及び／又はモリブデン元素、

が担体に担持されている触媒であって、その(b)群化合物と(c)群元素の質量比が(b)群化合物:(c)群元素=1:0.0001~0.2の範囲である酢酸製造用触媒。

2. エチレンと酸素とを反応させる酢酸の製造方法において使用する触媒において、該触媒が

(a) パラジウム、

(b) ヘテロポリ酸及びそれらの塩よりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物、

(c) バナジウム元素及び／又はモリブデン元素、及び

(d) 周期律表の14族元素、15族元素及び16族元素よりなる群から選ばれた少なくとも1種の元素、

が担体に担持されている触媒であって、その(b)群化合物と(c)群元素の質量比が(b)群化合物:(c)群元素=1:0.0001~0.2の範囲である酢酸製造用触媒。

3. エチレンと酸素とを反応させる酢酸の製造方法において使用する触媒において、該触媒が

(a) パラジウム、

(b) ヘテロポリ酸及びそれらの塩よりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物、

(c) バナジウム元素及び／又はモリブデン元素、
 (d) 周期律表の 14 族元素、15 族元素及び 16 族元素よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種の元素、及び
 (e) 周期律表の 7 族元素、8 族元素、9 族元素、10 族元素、11 族元素及び 12 族元素よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種の元素、
 が担体に担持されている触媒であって、その (b) 群化合物と (c) 群元素の質量比が (b) 群化合物 : (c) 群元素 = 1 : 0.0001 ~ 0.2 の範囲である酢酸製造用触媒。

4. (c) バナジウム元素及び／又はモリブデン元素が、バナジウム元素及び／又はモリブデン元素を含有するヘテロポリ酸（以下 (c) 群ヘテロポリ酸という）及びそれらの塩から選ばれた少なくとも 1 種の化合物中に存在するものであり、その (b) 群化合物と (c) 群ヘテロポリ酸及び／又はその塩の質量比が (b) 群化合物 : (c) 群ヘテロポリ酸及び／又はその塩 = 1 : 0.005 ~ 0.2 の範囲である、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の酢酸製造用触媒。

5. (b) ヘテロポリ酸及びそれらの塩よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種の化合物が、下記のヘテロポリ酸及びそれらの塩のいずれか 1 種以上である、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の酢酸製造用触媒。

1-12-リンタングステン酸 : $H_3 [PW_{12}O_{40}] \cdot x H_2O$

1-12-ケイタングステン酸 : $H_4 [SiW_{12}O_{40}] \cdot x H_2O$

（ただし、x は 1 以上の整数である）

6. (c) 群ヘテロポリ酸及びそれらの塩から選ばれた少なくとも 1 種の化合物が、下記のヘテロポリ酸及びそれらの塩のいずれか 1 種以上である、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の酢酸製造用触媒

。

リンモリブデン酸： $H_3 [P Mo_{12} O_{40}] \cdot x H_2 O$

ケイモリブデン酸： $H_4 [Si Mo_{12} O_{40}] \cdot x H_2 O$

ケイバナドタングステン酸： $H_{4+n} [Si V_n W_{12-n} O_{40}] \cdot x H_2 O$

リンバナドタングステン酸： $H_{3+n} [P V_n W_{12-n} O_{40}] \cdot x H_2 O$

ケイバナドモリブデン酸： $H_{4+n} [Si V_n Mo_{12-n} O_{40}] \cdot x H_2 O$

リンバナドモリブデン酸： $H_{3+n} [P V_n Mo_{12-n} O_{40}] \cdot x H_2 O$

ケイモリブドタングステン酸： $H_{4+n} [Si Mo_n W_{12-n} O_{40}] \cdot x H_2 O$

リンモリブドタングステン酸： $H_{3+n} [P Mo_n W_{12-n} O_{40}] \cdot x H_2 O$

(ただし、 n は 1 ～ 11 の整数であり、 x は 1 以上の整数である)

7. (a) パラジウムが金属パラジウムである、請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の酢酸製造用触媒。

8. (d) 周期律表の 14 族元素、15 族元素及び 16 族元素よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種の元素が、テルル、セレン、ビスマス及び鉛からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の元素である、請求項 2 ～ 7 のいずれかに記載の酢酸製造用触媒。

9. (e) 周期律表の 7 族元素、8 族元素、9 族元素、10 族元素、11 族元素及び 12 族元素よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種の元素が、銅、金及び亜鉛からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の元素である、請求項 3 ～ 8 のいずれかに記載の酢酸製造用触媒。

10. 以下の第 1 工程及び第 2 工程を含む、請求項 1 又は 4 ～ 7

のいずれかに記載の酢酸製造用触媒の製造方法。

第 1 工程

担体に、（a）パラジウムを担持して、パラジウム担持触媒を得る工程

第 2 工程

第 1 工程で得たパラジウム担持触媒に、（b）ヘテロポリ酸及びそれらの塩よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種の化合物及び（c）バナジウム元素及び／又はモリブデン元素を担持して、酢酸製造用触媒を得る工程

1 1. 以下の第 1 工程及び第 2 工程を含む、請求項 2 又は 4～8 のいずれかに記載の酢酸製造用触媒の製造方法。

第 1 工程

担体に、（a）パラジウム及び（d）周期律表の 1 4 族元素、1 5 族元素及び 1 6 族元素よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種の元素を担持して、パラジウム担持触媒を得る工程

第 2 工程

第 1 工程で得たパラジウム担持触媒に、（b）ヘテロポリ酸及びそれらの塩よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種の化合物及び（c）バナジウム元素及び／又はモリブデン元素を担持して、酢酸製造用触媒を得る工程

1 2. 以下の第 1 工程及び第 2 工程を含む、請求項 2 又は 4～8 のいずれかに記載の酢酸製造用触媒の製造方法。

第 1 工程

担体に、（a）パラジウムを担持して、パラジウム担持触媒を得る工程

第 2 工程

第 1 工程で得たパラジウム担持触媒に、（b）ヘテロポリ酸及び

それらの塩よりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物、(c) バナジウム元素及び／又はモリブデン元素及び(d) 周期律表の14族元素、15族元素及び16族元素よりなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を担持して、酢酸製造用触媒を得る工程

13. 以下の第1工程及び第2工程を含む、請求項3～9のいずれかに記載の酢酸製造用触媒の製造方法。

第1工程

担体に、(a) パラジウム及び(d) 周期律表の14族元素、15族元素及び16族元素よりなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を担持してパラジウム担持触媒を得る工程

第2工程

第1工程で得たパラジウム担持触媒に、(b) ヘテロポリ酸及びそれらの塩よりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物、(c) バナジウム元素及び／又はモリブデン元素及び(e) 周期律表の7族元素、8族元素、9族元素、10族元素、11族元素及び12族元素よりなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を担持して、酢酸製造用触媒を得る工程

14. 以下の第1工程及び第2工程を含む、請求項3～9のいずれかに記載の酢酸製造用触媒の製造方法。

第1工程

担体に、(a) パラジウム及び(e) 周期律表の7族元素、8族元素、9族元素、10族元素、11族元素及び12族元素よりなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を担持して、パラジウム担持触媒を得る工程

第2工程

第1工程で得たパラジウム担持触媒に、(b) ヘテロポリ酸及びそれらの塩よりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物、(c)

）バナジウム元素及び／又はモリブデン元素及び（d）周期律表の14族元素、15族元素及び16族元素よりなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を担持して、酢酸製造用触媒を得る工程

15．以下の第1工程及び第2工程を含む、請求項3～9のいずれかに記載の酢酸製造用触媒の製造方法。

第1工程

担体に、（a）パラジウム、（d）周期律表の14族元素、15族元素及び16族元素よりなる群から選ばれた少なくとも1種の元素及び（e）周期律表の7族元素、8族元素、9族元素、10族元素、11族元素及び12族元素よりなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を担持して、パラジウム担持触媒を得る工程

第2工程

第1工程で得たパラジウム担持触媒に、（b）ヘテロポリ酸及びそれらの塩よりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物及び（c）バナジウム元素及び／又はモリブデン元素を担持して、酢酸製造用触媒を得る工程

16．以下の第1工程及び第2工程を含む、請求項3～9のいずれかに記載の酢酸製造用触媒の製造方法。

第1工程

担体に、（a）パラジウムを担持して、パラジウム担持触媒を得る工程

第2工程

第1工程で得たパラジウム担持触媒に、（b）ヘテロポリ酸及びそれらの塩よりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物、（c）バナジウム元素及び／又はモリブデン元素、（d）周期律表の14族元素、15族元素及び16族元素よりなる群から選ばれた少なくとも1種の元素及び（e）周期律表の7族元素、8族元素、9族

元素、10族元素、11族元素及び12族元素よりなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を担持して、酢酸製造用触媒を得る工程

17. 請求項1～9のいずれかに記載の酢酸製造用触媒の存在下に、エチレンと酸素とを反応させることを含む酢酸の製造方法。

18. 水の存在下に、エチレンと酸素とを反応させる、請求項17に記載の酢酸の製造方法。

19. 原料ガス中の水の濃度が1～40容量%である、請求項18に記載の酢酸の製造方法。

Fig.1

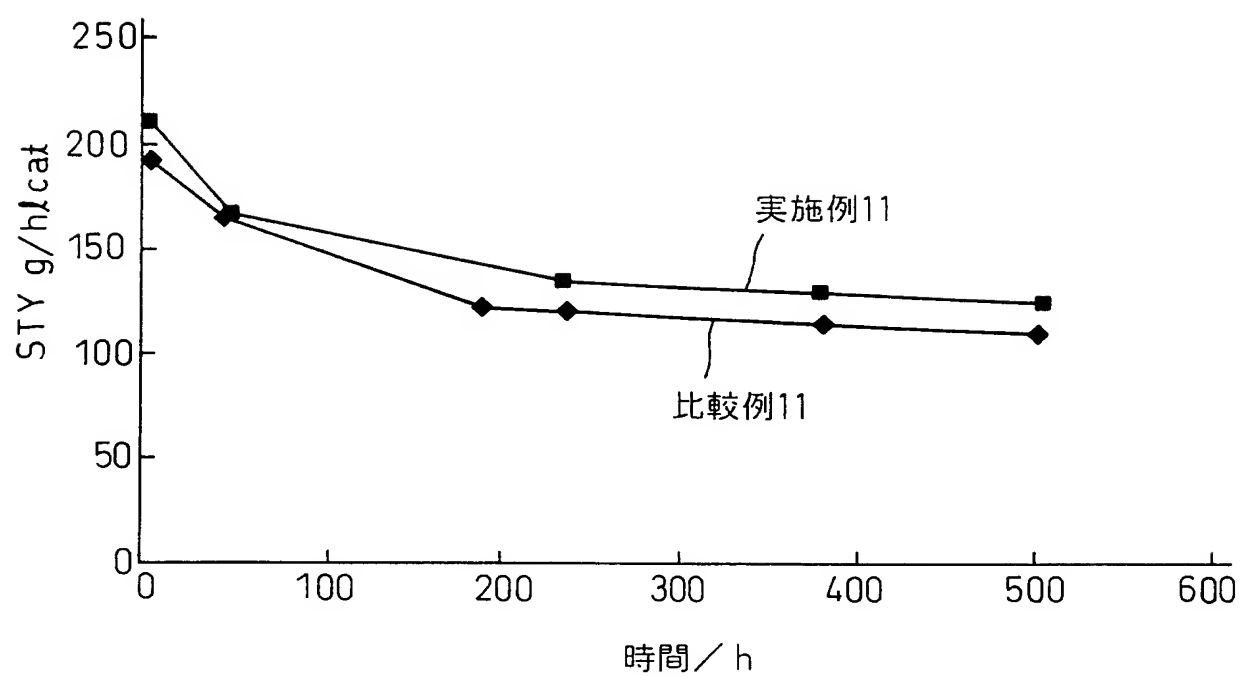
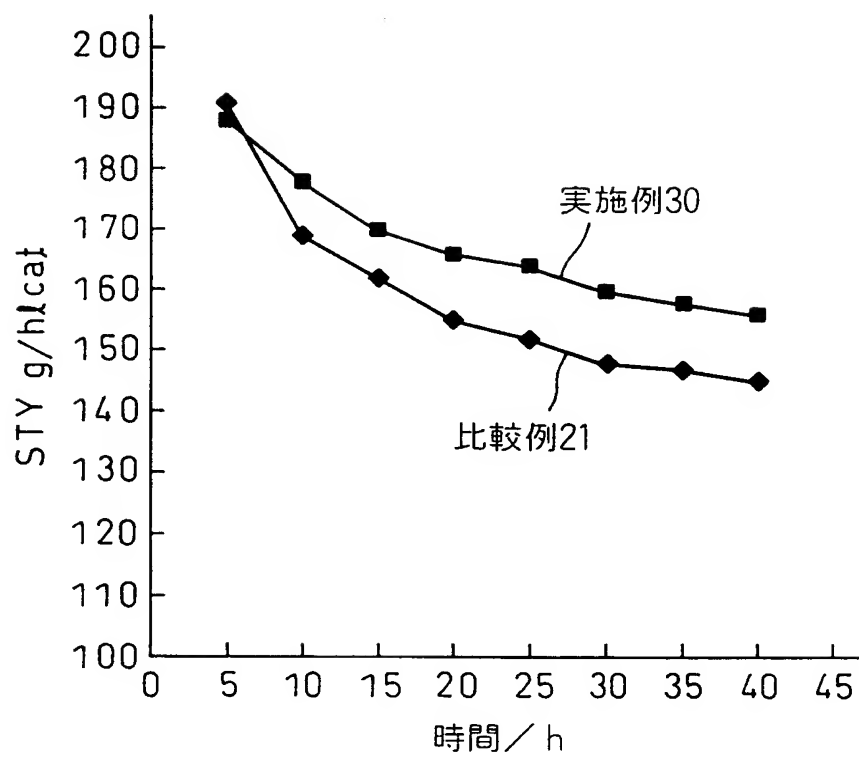


Fig.2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06923

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B01J23/64, 23/68, 27/057, 27/199, C07C51/21, 53/08, 61/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B01J21/00-37/36, C07C51/21, 53/08, 61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP, 9-67298, A (Showa Denko K.K.), 11 March, 1997 (11.03.97) (Family: none)	1-3, 5, 7-19 4, 6
A	JP, 10-17523, A (Mitsubishi Chemical Corporation), 20 January, 1998 (20.01.98). (Family: none)	1-19
A	JP, 6-293695, A (Showa Denko K.K.), 21 October, 1994 (21.10.94) (Family: none)	1-19
A	WO, 9422803, A (Showa Denko K.K.), 13 October, 1994 (13.10.94) & EP, 620205, A1 & US, 5405996, A & JP, 7-89896, A	1-19

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 December, 2000 (21.12.00)Date of mailing of the international search report
16 January, 2001 (16.01.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl.⁷ B01J23/64, 23/68, 27/057, 27/199, C07C51/21, 53/08, 61/00

B. 調査を行った分野
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl.⁷ B01J21/00-37/36, C07C51/21, 53/08, 61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2000年
日本国登録実用新案公報 1994-2000年
日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP, 9-67298, A (昭和電工株式会社) 11. 3月. 1997 (11. 03. 97) (ファミリーなし) 【請求項 1】～【請求項 6】、【0015】	1-3, 5, 7-19 4, 6
A	JP, 10-17523, A (三菱化学株式会社) 20. 1月. 1998 (20. 01. 98) (ファミリーなし)	1-19
A	JP, 6-293695, A (昭和電工株式会社) 21. 10月. 1994 (21. 10. 94) (ファミリーなし)	1-19
A	WO, 9422803, A (昭和電工株式会社) 13. 10月. 1994 (13. 10. 94) & E	1-19

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
21. 12. 00

国際調査報告の発送日
16.01.01

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
繁田 えい子 印
4 G 9342
電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	P, 620205, A1 & US, 5405996, A & JP, 7-89896, A	